PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 2 — 15. Januar 1933 — 34. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 4 am 1. Februar 1933.

INHALT:

Originalmitteilungen:

H. Wulfhekel und R. Seeliger, Beobachtungen an abgeschnürten positiven Säulen. S. 57.

J. Schiele, Über den Spannungseffekt an starken und schwachen Basen. S. 60.

J. Schiele, Über den elektrophoretischen Effekt des Konzentrationseffektes. S. 61.

H. Klumb und H. O. Glimm, Über die Sauggeschwindigkeit von Diffusionspumpen, die mit organischen Substanzen betrieben werden. S. 64.

A. Goldmann und M. Lukasiewitsch, Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von Kupferoxydulphotozellen (Sperrschichtphotozellen) von der Beleuchtungsstärke und Wellenlänge. S. 66.

A. Goldmann, Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Selensperrschichtphotozellen von der Beleuchtungsintensität. S. 74.

W. Grundmann, Über die Abhängigkeit der Trägheit der Thermometer von der Viskosität der in ihnen verwendeten Indikatorflüssigkeiten. S. 75.

G. Mönch, Zum Widerstandsgesetz kleiner Kugeln in Luft. S. 77.

W. Vogt, Radioaktive Gesteinsuntersuchungen mit dem Geiger-Müllerschen Zählrohr. S. 79.

H. Th. Graziadei, Studie über die Methodik der Ionenzählung. S. 82.

M. Ježewski, Über die Verwendbarkeit der Resonanzmethode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten wässeriger Elektrolytlösungen. S. 88.

Besprechungen:

N. Bohr, La Théorie Atomique et la Description des Phénomènes. S. 94.

P. W. Bridgman, Die Logik der heutigen Physik. S. 94.

H. Dingler, Philosophie der Logik und Arithmetik. S. 95.

Handbuch der Experimentalphysik. Band XII, Elektrochemie. Hrsg. von K. Fajans. I. Teil: Leitfähigkeit und Überführungszahlen in flüssigen und festen Elektrolyten von L. Ebert und C. Tubandt. S. 95.

M. Hesse und C. Amédée-Mannheim, La Photographie. S. 96.

The National Physical Laboratory. Report for the Year 1930. — Report for the Year 1931. S. 96.

W. A. Roth, Thermochemie. S. 96.

Druckfehlerberichtigung. S. 96.

Personalien. S. 96.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beobachtungen an abgeschnürten positiven Säulen.

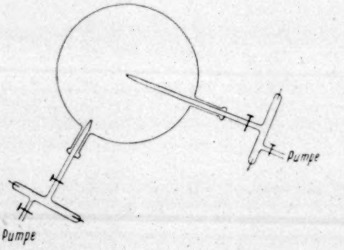
Von H. Wulfhekel und R. Seeliger.

Im Teil II eines zusammenfassenden Berichtes über den Mechanismus der positiven Säule[1]) hatte der eine von uns gewisse Eigentümlichkeiten der sogenannten kontrahierten Säulen und Schlauchentladungen erwähnt. Die Beobachtungen, auf die sich die dort aufgestellten Behauptungen stützen, sollen nun im folgenden etwas ausführlicher beschrieben und zugleich einige neue, inzwischen erhaltene Befunde mitgeteilt werden.

1. In reinen Edelgasen sprechen alle Beobachtungen dafür, daß die Kontraktion der positiven Säule, die bis zu einer Ablösung von der Rohrwand und einer Unterteilung des Rohrquerschnitts in einen leuchtenden „Kern" und einen dunklen „Mantel" fortschreiten kann, ein reiner Druckeffekt ist. Eine einfache Erklärung läßt sich für diese Kontraktion geben durch die Betrachtung der radialen Verteilung der Gasdichte, wie sie aus der wärmeleitungstheoretischen Temperaturverteilung folgt. Man muß damit nur die Überlegung verbinden, daß die Elektronen in einem Feld $\mathfrak{E}$ eine Endenergie erhalten, die durch die Energieverluste bei den elastischen Zusammenstößen mit den Gasatomen in bekannter Weise begrenzt ist und die Anregungsspannung bzw. Ionisierungsspannung nur erreicht, wenn $\mathfrak{E} \cdot \lambda$ genügend groß ist. Eine Bestätigung dieser Theorie kann man darin sehen, daß der Kern nicht für alle Teile des Spektrums in gleicher Weise in den dunklen Mantel übergeht, sondern daß die Emission einer Spektrallinie um so weiter nach außen reicht, je kleiner ihre Anregungsspannung ist, wie dies insbesondere in Gasgemischen (z. B. in einer Mischung

1) R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **33**, 313, 1932 (im folgenden als l. c. zitiert).

von Neon mit etwas Quecksilberdampf) deutlich zu sehen ist. Bei Gegenwart von Molekülgasen tritt nun aber zu dieser radialen Struktur der kontrahierten Säule, die eine reine Anregungsangelegenheit ist, noch eine radiale wirkliche Entmischung in dem Sinn, daß im Mantel die Konzentration von Molekülen größer ist als im Kern. Man sieht zwar bereits spektroskopisch in einem Gemisch eines Edelgases mit einem Molekülgas, daß an der äußeren Kerngrenze Bandenspektra vorzugsweise oder allein emittiert werden, aber die Entscheidung darüber, wieweit dies nicht auch nur ein reiner Anregungseffekt ist, kann auf diesem Wege natürlich nicht erbracht werden. Wir haben deshalb in der in Fig. schematisch gezeichneten Anordnung mit Hilfe dünner Quarzröhrchen aus dem Kern und dem Mantel vorsichtig Gas ab-



gesaugt und in kleine Spektralröhrchen gefüllt und so tatsächlich gefunden, daß in dem aus dem Mantel stammenden Gas Molekülbanden stark erscheinen, während sie in dem aus dem Kern stammenden Gas gar nicht oder nur schwach zu sehen sind. Man muß dabei lediglich darauf achten, daß die Anregungsverhältnisse in dem Proberöhrchen etwa denen in einer normalen positiven Säule (nicht zu großes $\mathfrak{E} \cdot \lambda$) entsprechen und daß man die Gase in demselben Querschnitt absaugt; dies letztere ist empfehlenswert, um Fehler infolge der longitudinalen Entmischung in der Hauptentladung zu vermeiden. Die nächstliegende Erklärung ist die, daß die Moleküle im Kern zum großen Teil dissoziiert sind, die entstandenen Atome nach außen diffundieren und sich im Mantel dann wieder zu molekularen Gebilden zusammenfinden. Man könnte ferner daran denken, daß derselbe Effekt mitwirkt, der zu der bekannten elektrischen longitudinalen Entmischung in der Säule führt; denn dieser Effekt wirkt bekanntlich in dem Sinne, daß sich aus einem Gasgemisch die Komponente mit der kleineren Ionisierungsspannung an der Kathodenseite anreichert, und es hat andererseits in der Säule die Wand ebenfalls negatives Potential gegen die Achse. Analoge Versuche wie die beschriebenen nun in Gemischen von nur einatomigen Gasen (Gemische von zwei Edelgasen oder eines Edelgases mit Quecksilberdampf) führten jedoch zu keinem eindeutigen Ergebnis; man wird daraus schließen können, daß die Entmischung durch das elektrische Querfeld, wenn überhaupt vorhanden, quantitativ keine Rolle spielt.

2. Von der in dem genannten Bericht als „Schlauchentladung" bezeichneten, von der kontrahierten Säule grundsätzlich verschiedenen Form war vermutet worden, daß bei ihr die äußere Begrenzung der Entladungsbahn gewissermaßen die Rolle der Gefäßwand übernimmt und die Entladung nach außen abschließt. Um diese Vermutung zu stützen, wurden nun Messungen mit Sonden und Thermoelementen quer durch den ganzen Rohrquerschnitt angestellt. Es dienten dazu zylindrische Entladungsrohre von 6–10 cm lichter Weite, in denen magnetisch ein dünnes, die betreffenden Sondierungsvorrichtungen tragendes Glasröhrchen radial verschoben werden konnte. Die Schlauchentladungen wurden erzeugt in Neon (Druck $>$ 1 cm *Hg*, Stromstärke 100–500 mA) mit geeigneten verunreinigenden Zusätzen der l. c. genannten Art, und zwar auf zweierlei Weise. Man konnte entweder den Zusatz – als solcher diente meist Naphthalin – in einem direkt an das Entladungsrohr angeblasenen Sackrohr unterbringen und durch Kühlung mit Kohlensäure oder flüssiger Luft den richtigen Partialdruck (reguliert durch die Eintauchtiefe in das Kühlmittel) einstellen; oder man konnte das Rohr anfangs etwas verunreinigen (z. B. mit Hahnfett) und hierauf durch Ausbrennen mit einem *Ne-He*-Gemisch auf den notwendigen mittleren Reinheitsgrad bringen, der sich dann in der Neonentladung einige Zeit lang erhielt. Erschwert wurden die Messungen dadurch, daß die Schlauchentladung, wie l. c. bereits beschrieben wurde, im allgemeinen nicht ruhig in der Achse des Rohres liegt, sondern in ständiger wogender und drehender Bewegung ist. Erst bei höheren Fülldrucken oberhalb von etwa 5 cm *Hg* beruhigt sie sich, oder es gelingt durch ein äußeres Magnetfeld, sie einigermaßen ruhig in die Rohrachse zu zwingen.

Es war von vornherein zu erwarten, daß die Messungen über die radiale Temperaturverteilung mit einem Thermoelement keine wesentlich neuen Einsichten liefern würden. Die Temperaturverteilung ist nämlich an sich ziemlich unempfindlich gegen die Art der Verteilung der Wärmeproduktion über den Rohrquerschnitt, und es ist insbesondere bei den ziemlich hohen,

für die Schlauchentladung in Betracht kommenden Fülldrucken auch schon die Säule in reinem Neon bereits so weit kontrahiert, daß die Temperaturverteilung um diese kontrahierte Säule sich praktisch nicht unterscheidet von der um eine Schlauchentladung; man kann dies aus den l. c. angegebenen Wärmeleitungsbetrachtungen sofort ersehen und es wurde denn auch durch die Messungen bestätigt. Viel wichtiger und allein beweisend für oder gegen die obige Vermutung sind deshalb die Sondenmessungen. Während nun in der kontrahierten Säule im ganzen Rohrquerschnitt Sondencharakteristiken der üblichen Art aufgenommen werden konnten, war bei der Schlauchentladung die Sachlage eine gänzlich andere. Hier nämlich nahmen die Sonden — und zwar bis hinauf zu den positiven sowohl wie den negativen Potentialen, bei denen an der Sonde eine selbständige Zweigentladung ansetzte — überhaupt keinen meßbaren Strom (< 1 Proz. der Sondenströme, die cet. par. im Innern des Entladungsschlauches erhalten werden) auf. Dies gilt im ganzen Rohrquerschnitt bis dicht an die Grenze des Entladungsschlauches, an den in günstigen Fällen die Sonden bis auf wenige Millimeter herangebracht werden konnten; es gilt auch nicht nur für die dünnen Drahtsonden der üblichen Art, sondern auch für Sonden, denen in Gestalt eines Kupferzylinders von den Dimensionen $2 \times 0{,}5$ cm absichtlich eine möglichst große Oberfläche gegeben wurde. In demselben Sinne sehr instruktiv und überzeugend war noch die folgende Beobachtung: Wenn die Schlauchentladung nicht ruhig in der Achse liegt, sondern die erwähnten Bewegungen ausführt, sind die Sonden vollkommen stromlos mit Ausnahme der Zeitmomente, wo der Entladungsschlauch zufällig über die Sondenoberfläche hinwegstreicht; dann und nur dann zeigte das Galvanometer einen heftigen Ausschlag.

Man kann diese Befunde kurz dahin zusammenfassen, daß — um bei der vorgeschlagenen Bezeichnungsweise zu bleiben — die kontrahierte Säule nach außen hin offen, die Schlauchentladung hingegen praktisch geschlossen ist, d. h. daß in ersterer die Stromdichte oder allgemeiner die Beteiligung der einzelnen Querschnittszonen an der Entladung kontinuierlich nach außen abnehmen und die radialen ambipolaren Trägerdiffusionsströme bis zur Rohrwand reichen, während bei der Schlauchentladung alles dies beschränkt ist auf eine abgeschlossene Entladungsbahn von recht scharf begrenztem Querschnitt. Es ist also die Annahme berechtigt, daß die Rolle der Rohrwand hier wirklich übernommen wird von der „Wand" des eigentlichen Entladungsschlauches und nur in diesem die Entladung vor sich geht, nicht viel anders wie das Wasser in einem Wasserleitungsschlauch fließt. Man kann sich dies in Übereinstimmung mit dem Befund, daß Schlauchentladungen an die Gegenwart von schwere negative (Molekül-) Ionen bildenden Gasen gebunden sind, wohl so verständlich machen, daß die Elektronen bei ihrer Wanderung an die Rohrwand sich an diese Gasmoleküle anlagern und dann als träge Wolke die Entladungsbahn umgeben, in der die positiven Ionen stecken bleiben und neutralisiert werden. Diese Anlagerung und Neutralisation müßte allerdings nach den Sondenversuchen auf Strecken von einigen Millimetern praktisch vollständig vor sich gehen; bei den benötigten Fülldrucken (> 1 cm *Hg*) würden dazu aber immerhin einige hundert freie Weglängen (gerechnet im Grundgas Neon) zur Verfügung stehen. Es ist auch zu verstehen, daß ein solches Gebilde als Ganzes der früher geschilderten Bewegungen fähig ist (die z. B. durch thermische Störungen entstehen können). Schwerer zu verstehen ist, warum es eine kritische Stromstärke bzw. einen kritischen Druck gibt, oberhalb welcher die Schlauchentladung erst bestehen kann und warum ihr Existenzbereich von der Konzentration der elektronegativen Beimischung abhängt. Es handelt sich dabei um eine sicher sehr verwickelte Fragestellung, weil eine ganze Reihe von Faktoren, die zudem wieder voneinander abhängen, eine Rolle spielen. Die Stromstärke ist mit maßgebend für die Trägererzeugung, der Druck für den radialen, auch hier in erster Linie thermisch bedingten Dichtegradienten; beide bedingen den radialen Trägergradienten, der wiederum die Dichte des Trägerdiffusionsstromes regelt, und die Konzentration der Beimischung endlich ist von Bedeutung für die Bildung der schweren negativen Ionen durch Elektronenanlagerung. Man kann sich qualitativ auf Grund dieser Zusammenhänge ein Bild von dem Mechanismus der Schlauchentladungen machen, das aber nur ganz roh und ganz qualitativ die Sachlage beschreibt; es quantitativ auszubauen, ist zur Zeit wohl hoffnungslos. Im übrigen liegt es nahe, an weitgehende Analogien mit den längst bekannten gaskonzentrierten Elektronenstrahlen zu denken, die neuerdings als sogenannte Fadenstrahlen viel Interesse finden.

Der Notgemeinschaft, der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung und der Linde Eismaschinen AG. sei auch hier für reichlich gewährte Unterstützungen bestens gedankt.

(Eingegangen 25. November 1932.)

Über den Spannungseffekt an starken und schwachen Basen.

Von J. Schiele.

Das durchaus verschiedene Verhalten der schwachen Säuren[1]) gegenüber den starken bezüglich des Wien-Effekts läßt vermuten, daß auch die schwachen Basen wesentlich größere Effekte liefern als die starken. Diese Annahme wurde durch Versuche an mehreren Substanzen bestätigt.

Zunächst soll Fig. 1 einen Überblick über die zur Anwendung gelangten Elektrolyte verschaffen. Hier ist der Konzentrationseffekt[2]) in der üblichen Weise, $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ in Prozent über $\sqrt{m}$ aufgetragen. Aus Fig. 1 ist zu ersehen, daß die

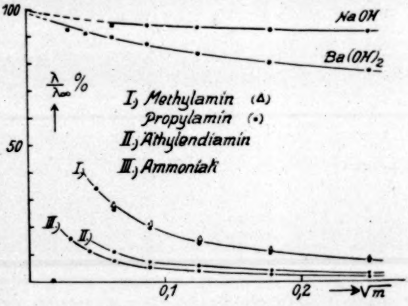


Fig. 1.

starken Basen $NaOH$ und $Ba(OH)_2$ kleine Spannungseffekte liefern müssen. Dies wird durch die in Fig. 2 wiedergegebenen Messungen bestätigt. Bei einer Feldstärke von 260 kV pro cm und einer Konzentration von $m = 0{,}0008$ erreicht der Effekt nur etwa 1,7 Proz.

Hingegen zeigt Ammoniak bei demselben Feld ungefähr den 8–9fachen Effekt (13 Proz.). Auch der Verlauf des Effektes von Methylamin (CH_3NH_2) entspricht qualitativ durchaus der Erscheinung, wie sie die schwachen Säuren aufweisen. Der Einfluß der Konzentration macht sich wieder in derselben Weise bemerkbar: Je geringer die Konzentration, desto kleiner der Spannungseffekt. Dies zeigt Fig. 3. Hier ist die Konzentration von Ammoniak nur etwa 1/30 von der vorigen (Fig. 2). Ferner zeigt Fig. 3 den Spannungseffekt für zwei geringere Konzentrationen von Methylamin. Der Verlauf dieser beiden letzten Kurven entspricht ungefähr dem bei der Monochloressigsäure[1]). Propylamin, das denselben Konzentrationseffekt besitzt wie Methylamin (Fig. 1), unterscheidet sich auch kaum bezüglich seines Spannungseffektes (Fig. 3) von Methylamin. Für den Vergleich von Äthylendiamin (Fig. 3) mit Ammoniak gilt ähnliches.

1) J. Schiele, Ann. d. Phys. (5) **13**, 821, 1932.
2) Aus Ostwald-Drucker, Handb. d. allg. Chemie, IV.

Die Spannungseffekte der schwachen Basen gestatten auch in quantitativer Hinsicht einen Vergleich mit denjenigen der schwachen Säuren. So beträgt der Effekt von Ammoniak bei 240 kV/cm etwa 12,5 Proz., derjenige von Essigsäure[2]), die übrigens auch dieselbe Dissoziationskonstante besitzt, bei der gleichen Feldstärke und Leitfähigkeit etwa 14,5 Proz. Der noch bestehende Unterschied von 2 Proz. mag wohl darin begründet sein, daß die Beweglichkeit des OH'-Ions nur etwa halb so groß ist wie diejenige des $H^{\cdot}$-Ions.

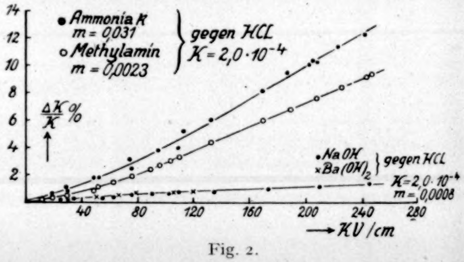


Fig. 2.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Verhalten der schwachen Basen beim Spannungseffekt vollkommen dem der schwachen Säuren entspricht.

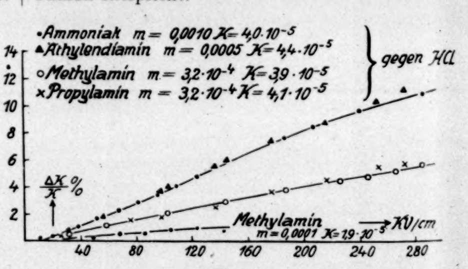


Fig. 3.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der Meßfehler bei den Basen größer (in manchen

1) J. Schiele, Jenaer Diss. 1932.
2) J. Schiele, Ann. d. Phys. (5) **13**, 822, 1932.

Fällen bis zu ± 3–4 Promille) war als bei den Messungen an Säuren und Salzen. Vor allem

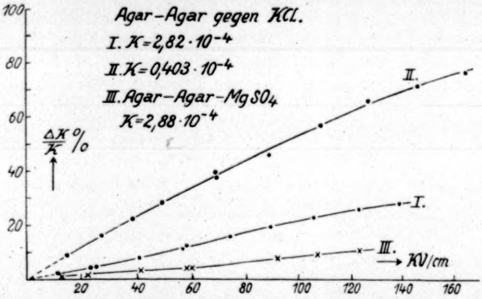


Fig. 4.

lag dies an der ständig sich ändernden Niederfrequenzleitfähigkeit. Die Kohlensäure der Luft scheint hierbei in erster Linie wirksam zu sein; denn nachdem die Gefäße allseitig durch U-Rohre mit Barytwasser von der Außenluft abgeschlossen waren, war die Leitfähigkeit bei weitem nicht mehr in dem Maße unkonstant.

Zum Schluß wurde der Spannungseffekt einer kolloidalen Lösung, nämlich an Agar-Agar, gemessen. Eine gewisse Menge der käuflichen, gepulverten Substanz wurde in so viel heißem Wasser gelöst, daß nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur ein starrer, nicht mehr fließender Brei entstand. Die Kurve I der Fig. 4 zeigt den Spannungseffekt für eine derartige Lösung, der schon bei einer Feldstärke von nur 140 kV/cm 28 Proz. erreicht. Die verhältnismäßig große Niederfrequenzleitfähigkeit beweist, daß in dieser Lösung noch große elektrolytische Verunreinigungen enthalten waren. Nach Reinigung des Agar-Agar-Pulvers durch Spülen mit kaltem Wasser (20° C) wurde eine neue Lösung von ungefähr derselben Zähigkeit hergestellt, deren relativer Spannungseffekt nun noch größer, etwa das Dreifache, war (Kurve II der Fig. 4). Bei 165 kV/cm betrug die Leitfähigkeitszunahme 77 Proz. Zur Kompensation dieser Widerstandsabnahme genügten die vorhandenen Wienschen Hochfrequenzwiderstände[1]) nicht mehr. Es wurde hier ein elektrolytischer Widerstand, der Salzsäure in einem U-Rohr mit verstellbaren Elektroden enthielt, vorgeschaltet.

Um den Einfluß von elektrolytischen Verunreinigungen auf die Größe des Spannungseffektes von Agar-Agar zu zeigen, wurde zu der eben angeführten Lösung eine wässerige $MgSO_4$-Lösung hinzugegeben und durchgemischt, so daß die Leitfähigkeit dieses zähen Breies um etwa den sechsfachen Betrag erhöht wurde. Der damit erhaltene relative Effekt betrug nur mehr 1/6 der reinen kolloidalen Lösung (Kurve III der Fig. 4). Da die Leitfähigkeit der Mischung in der Hauptsache von der $MgSO_4$-Lösung herrührt, wird der Effekt der kolloidalen Lösung von dem des $MgSO_4$ überdeckt. Schließlich wurde der Einfluß der Temperatur auf Verlauf und Größe des Spannungseffektes festgestellt; er war jedoch gering.

Eingehendere Untersuchungen an kolloidalen Lösungen werden im hiesigen Institut noch ausgeführt.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, 9. November 1932.

(Eingegangen 14. November 1932.)

1) M. Wien, Jahrb. d. drahtl. Tel. **37**, 109, 1931.

Über den elektrophoretischen Effekt des Konzentrationseffektes.

Von J. Schiele.

Nach der Debye-Onsagerschen Theorie wird die Äquivalentleitfähigkeit λ mit zunehmender Konzentration aus drei Gründen gegenüber der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (λ_∞) verkleinert:

$$\lambda = \lambda_\infty - \lambda_{\mathrm{I}} - \lambda_{\mathrm{II}} - \lambda_{\mathrm{III}}.$$

Der Betrag λ_{III} stellt die Leitfähigkeitsverminderung infolge ungenügender Ionisation dar; er ist jedoch bei starken Elektrolyten und wegen der hier in Frage kommenden geringen Konzentrationen Null zu setzen. Die Größen λ_{I} und λ_{II} nehmen für symmetrische Elektrolyte bei einer Temperatur von 20° C folgende einfache Form[1]) an:

$$\frac{\lambda_{\mathrm{I}}}{\lambda_\infty} = -\frac{164{,}6 \cdot z^{\frac{5}{2}}}{D^{\frac{3}{2}}} \sqrt{m}, \tag{1}$$

$$\frac{\lambda_{\mathrm{II}}}{\lambda_\infty} = -\frac{4{,}8 \cdot z^{\frac{3}{2}}}{D^{\frac{1}{2}} \cdot \eta \cdot \lambda_\infty} \sqrt{m}. \tag{2}$$

$\frac{\lambda_{\mathrm{I}}}{\lambda_\infty}$ stellt den relativen Relaxationseffekt dar und rührt von der Ionenverteilung her. $\frac{\lambda_{\mathrm{II}}}{\lambda_\infty}$, der

1) M. Wien, Ann. d. Phys. (5) **11**, 430, 1931.

elektrophoretische Effekt, ist durch die Änderung der inneren Reibung infolge der Ionen bedingt. In den Formeln (1) und (2) bedeuten: z die Wertigkeit der Ionen, D die Dielektrizitätskonstante, η die innere Reibung des Lösungsmittels, λ_∞ die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und m die Äquivalentkonzentration pro Liter.

Auf den engen Zusammenhang des Spannungseffektes mit dem Debye-Onsagerschen Konzentrationseffekt hat M. Wien[1]) bereits vor mehreren Jahren hingewiesen. In der vorliegenden Arbeit soll nun der Versuch gemacht werden, diesen Zusammenhang auch in quantitativer Hinsicht zu ermitteln. Den Anlaß hierzu gab der Spannungseffekt der Schwefelsäure[2]). Ist nämlich beim Spannungseffekt eine Sättigung, der sogenannte Grenzeffekt, erreicht, so ist dadurch der Relaxationseffekt sicher aufgehoben. Jedoch fragt es sich, ob beim Spannungseffekt durch genügend hohe Feldstärken auch der elektrophoretische Effekt vermindert und schließlich ganz aufgehoben wird.

Die hierzu erforderlichen Untersuchungen wurden natürlich nur an Salzen angestellt, bei denen eine weitgehende Übereinstimmung zwischen dem nach der Theorie berechneten Konzentrationseffekt und dem experimentell ermittelten Konzentrationseffekt besteht. Dies hat zur Folge, daß nur 1–1-wertige und allenfalls noch 1–2-wertige Salze bei sehr geringen Konzentrationen ($m < 0{,}001$) zur Messung herangezogen werden können. Ferner mußten die elektrophoretischen Anteile der zu vergleichenden Elektrolyte möglichst stark voneinander verschieden sein, während die Relaxationseffekte möglichst klein sein sollten. Ein Blick auf die Formeln (1) und (2) zeigt, daß diese letzten Forderungen erfüllt sind, wenn die miteinander zu vergleichenden Salze sich sehr stark in ihren Äquivalentleitfähigkeiten unterscheiden; denn bei symmetrischen Elektrolyten ist $\frac{\lambda_{\mathrm{I}}}{\lambda_\infty}$ unabhängig von den Beweglichkeiten der Ionen, während $\frac{\lambda_{\mathrm{II}}}{\lambda_\infty}$ mit abnehmenden Beweglichkeiten (λ_∞!) zunimmt.

Wegen der geringen Wertigkeiten der Ionen der hier zu benutzenden Salze handelt es sich also um die genaue Messung von sehr kleinen Effekten. Die verfeinerte Barrettermethode[3]) gestattet es, eine Meßgenauigkeit von $\pm 1/3$ Promille zu gewährleisten.

1) M. Wien, Ann. d. Phys. **85**, 795, 1928.
2) J. Schiele, Ann. d. Phys. (5) **13**, 821, 1932.
3) J. Schiele, Ann. d. Phys. (5) **13**, 813, 1932.

In Fig. 1 sind die nach der Debye-Onsagerschen Theorie berechneten Konzentrationseffekte der zur Anwendung gelangten Salze dargestellt. Die ausgezogenen Kurven zeigen den gesamten Ionenkonzentrationseffekt $\frac{\lambda_{\mathrm{I}} + \lambda_{\mathrm{II}}}{\lambda_{\mathrm{I}}}$ in Abhängigkeit von $\sqrt{m}$, die gestrichelten Geraden die $\frac{\lambda_{\mathrm{I}}}{\lambda_\infty}$-Werte, also die Relaxationseffekte

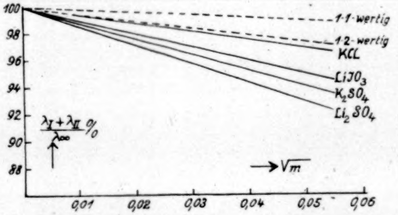


Fig. 1.

allein. Dabei ist noch zu bemerken, daß die Relaxationseffekte der 1–2-wertigen Salze im allgemeinen verschieden ausfallen, dieser Unterschied ist jedoch bei K_2SO_4 und Li_2SO_4 sehr gering. In dem Gebiet der in Frage kommenden Verdünnungen stimmen die experimentellen Werte[1]) bis auf geringe Abweichungen ($\pm$ 1 Promille) mit den nach der Theorie berechneten Kurven überein. Nur bei Li_2SO_4 ist die Abweichung etwas größer.

In Fig. 2 ist das Ergebnis für den Unterschied der Spannungseffekte von $LiJO_3$ gegenüber KCl für zwei verschiedene Konzentrationen dargestellt. Der oberen Kurve entspricht eine Konzentration von $m = 0{,}0025$ ($\sqrt{m} = 0{,}05$).

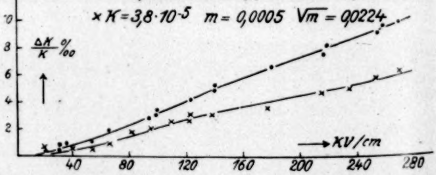


Fig. 2.

Für die zum Vergleich benutzte KCl-Lösung war $m = 0{,}0013$, $\sqrt{m} = 0{,}036$. Bei der unteren Kurve

1) Aus Ostwald-Drucker, Handb. d. allg. Chemie, IV.

der Fig. 2 betrug die Konzentration des $LiJO_3$ $m = 0{,}0005$, $\sqrt{m} = 0{,}0224$. Aus beiden Kurven läßt sich der Grenzeffekt selbst nicht entnehmen, da das elektrische Feld über 270 kV pro cm nicht gesteigert werden konnte. Trotzdem kann aus dem in Fig. 2 gezeigten Ergebnis mit Sicherheit entnommen werden, daß beim Spannungseffekt nicht allein der Relaxationseffekt, sondern auch der elektrophoretische Effekt, mindestens teilweise, aufgehoben wird; denn würde durch das hohe elektrische Feld der elektrophoretische Anteil des Ionenkonzentrationseffektes nicht aufgehoben, so dürfte bei $LiJO_3$ gegen KCl nur ein Spannungseffekt (Grenzeffekt!) bei $\sqrt{m} = 0{,}05$ von höchstens 3,5 Promille, bei $\sqrt{m} = 0{,}0224$ ein solcher von maximal 1,0 Promille erreicht werden[1]). Aus Fig. 2 ist aber zu ersehen, daß schon bei einer Feldstärke von 270 kV/cm die den genannten Konzentrationen entsprechenden Effekte bereits 10 bzw. 6 Promille betragen. Aus dem Verlauf der beiden $LiJO_3$-Kurven ist leicht zu ersehen, daß die Grenzeffekte für die zwei $LiJO_3$-Lösungen noch größer als die letztgenannten Beträge sind. Für die in Fig. 2 benutzten Verdünnungen ergeben sich aus Fig. 1 die nach Debye-Onsager berechneten Konzentrationseffekte $\frac{\lambda_{I} + \lambda_{II}}{\lambda_\infty}$: für $\sqrt{m} = 0{,}05$ beträgt dieser 2,85 Proz., für $\sqrt{m} = 0{,}0224$ 1,2 Proz. Wie schon angedeutet, ist ein direkter Vergleich mit dem Spannungseffekt in Fig. 2 nicht möglich, da der Grenzeffekt nicht erreicht werden konnte. Jedoch ist aus dem Verlauf der Kurven von $LiJO_3$ zu entnehmen, daß sicherlich größenordnungsmäßig Übereinstimmung mit der Theorie besteht.

Ähnlich liegen die Dinge beim Spannungseffekt von K_2SO_4 gegen KCl (Fig. 3). Auch hier wird für $\sqrt{m} = 0{,}037$ der Grenzeffekt noch nicht erreicht, jedoch scheint er dem Wert 2,3 Proz. zuzustreben, den die Debye-Onsagersche Theorie ergibt. Etwas deutlicher erkennbar ist der Grenzeffekt für $\sqrt{m} = 0{,}0158$, er liegt etwa bei 0,7 Proz., während die Theorie 0,9 Proz. liefert. Auch hier ist wieder ein Relaxationsanteil gegenüber KCl vorhanden. Dieser beträgt für $\sqrt{m} = 0{,}037$ 1,1 Proz., für $\sqrt{m} = 0{,}0158$ 0,4 Proz. Der Überschuß über diese Werte in Fig. 3 ist auf den elektrophoretischen Effekt zurückzuführen, der also auch bei K_2SO_4 deutlich hervortritt. Entsprechendes gilt für den Spannungseffekt von Li_2SO_4 gegen KCl (Fig. 4). Der Verlauf der beiden, zwei verschiedenen Verdünnungen entsprechenden, Kurven ähnelt ganz demjenigen bei K_2SO_4. Die Grenzeffekte werden auch hier nicht erreicht, scheinen aber doch nahe an den be-

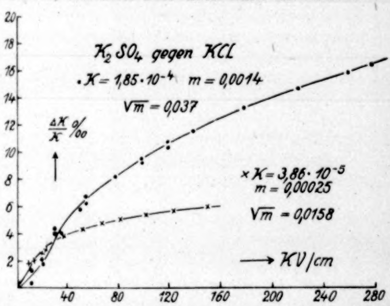


Fig. 3.

rechneten Werten zu liegen. Für die obere Kurve der Fig. 4 ($\sqrt{m} = 0{,}0426$) beträgt dieser 4,05 Proz., für die untere ($\sqrt{m} = 0{,}018$) 1,6 Proz. Auch hier entfällt ein Teil des Spannungseffektes auf den Relaxationseffekt: bei $\sqrt{m} = 0{,}0426$ 1,5 Proz., bei $\sqrt{m} = 0{,}018$ 0,6 Proz. Die Spannungseffekte übertreffen diese Beträge wieder erheblich. Aus der Debye-Onsagerschen Theorie folgt für Li_2SO_4 ein etwas größerer

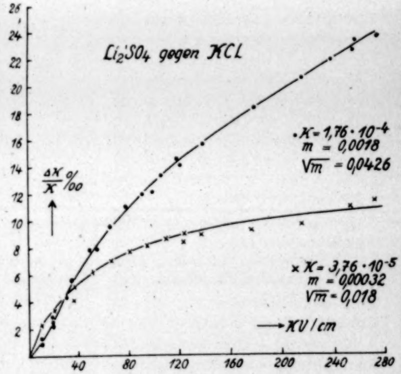


Fig. 4.

Effekt als für K_2SO_4 (Fig. 1). Ein Vergleich der Fig. 4 mit Fig. 3 zeigt, daß auch der Verlauf der Spannungseffekte der beiden Elektrolyte in gutem Einklang mit der Theorie steht. Ebenso kommt man bezüglich des elektrophoretischen

1) Obgleich hier zwei 1-1-wertige Salze miteinander verglichen wurden, treten diese kleinen Differenzen im Relaxationseffekt auf. Dies rührt daher, daß die verglichenen Salze bei gleicher Leitfähigkeit wegen der verschiedenen Äquivalentleitfähigkeiten auch verschiedene Konzentrationen besitzen.

Effektes zu demselben Ergebnis wie bei den bisherigen Betrachtungen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß in allen untersuchten Fällen nicht nur der Relaxationseffekt allein, sondern auch der elektrophoretische Effekt durch den Spannungseffekt aufgehoben wird. Der nach Debye und Onsager berechnete Ionenkonzentrationseffekt wird zwar nirgends ganz erreicht, da ja der Grenzeffekt bei keinem der benutzten Elektrolyte gemessen werden konnte. Aus dem Verlauf der Spannungseffekte läßt sich jedoch entnehmen, daß die von der Theorie verlangten Werte von diesen größenordnungsmäßig wiedergegeben werden.

Herrn Geheimrat M. Wien danke ich herzlichst für seine Ratschläge bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, 9. November 1932.

(Eingegangen 14. November 1932.)

Über die Sauggeschwindigkeit von Diffusionspumpen, die mit organischen Substanzen betrieben werden.

Von Hans Klumb und Heinz Otto Glimm.

Die Brauchbarkeit organischer Substanzen als Treibstoff für Vakuumpumpen ist mehrfach untersucht und innerhalb gewisser Grenzen erwiesen worden[1]). Die Substanzen zeigten jedoch noch gewisse Eigenheiten wie Gasaufnahme und Zersetzung, die verwendeten Pumpen einige Mängel, z. B. kleinen Arbeitsbereich, was weitere Versuche nötig machte. Zugleich ist das bis heute vorliegende Versuchsmaterial noch so gering, daß es uns zweckmäßig erschien, die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffpumpe und die Eignung verschiedener Substanzen als Treibstoffe erneut zu untersuchen und miteinander zu vergleichen. Wir haben daher die Frage der Eignung von Pumpen und Treibsubstanz im Laufe des vergangenen Jahres an dem von dem einen von uns entwickelten Pumpenmodell geprüft, für *n-di*-Butylphtalat, Vakuumpumpenöl und zwei Paraffinen von 42 und 68° Schmelzpunkt als Pumpenfüllung. Um Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen, wurde auch mit Quecksilberfüllung gearbeitet. Zur Prüfung haben wir die Evakuierungsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Treibsubstanzen als Funktion des Druckes im Hochvakuum mit bekannten Methoden gemessen, wobei Heizleistung, Vorvakuum und Kühlung variiert wurden. Man kann aus den so erhaltenen Kurven sehr weitgehende Schlüsse auf die Brauchbarkeit der Substanzen ziehen, und wir hoffen damit Material zur Beurteilung des Evakuierungsprozesses mit organischen Substanzen geschaffen zu haben.

Die Anordnung. Die verwendete Pumpe[1]) zeigt Fig. 1. Die Heizung erfolgte durch einen in die Einstülpung des Siedegefäßes S eingeschobenen elektrischen Heizkörper H. Die Kühlung, bei der sich eine dreifache Unterteilung (K_1 K_2 K_3, siehe Figur) als besonders günstig erwiesen hat, erfolgte nach Bedarf durch umgelegte Kupfermäntel mit Kühlrippen (Luftkühlung) oder Mäntel aus wasserdurchflossenem plattgewalztem Bleirohr.

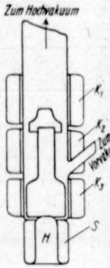


Fig. 1.

Da unsere Versuche in manchen Fällen erkennen ließen, daß die Kühlung der Pumpe durch aufgewickeltes Bleirohr bei Substanzen mit hohem Dampfdruck nicht genügte, so haben wir ein Verfahren entwickelt, das es gestattet, an Pumpen aus Glas oder Porzellan bei großer lichter Weite Metallkühler in einfacher Weise anzubringen. Zu diesem Zweck wird das Außenrohr der Pumpe an einer Stelle in der von Kohlrausch beschriebenen Weise mit einem etwa 3 cm breiten Streifen eines eingebrannten Platinüberzuges versehen (siehe Fig. 2), der am einfachsten durch Verwendung des sogenannten Glanzplatins (Merck-Darmstadt) hergestellt wird. Auf die Platinschicht wird elektrolytisch eine Kupferschicht (möglichst feinkörnig) von 0,1—0,3 mm Stärke aufgebracht. An diesem Ring R wird in der aus der Figur ersichtlichen Weise ein möglichst weicher Kupferring R_K festgelötet, dessen Wandstärke (0,3 mm) nach der Lötstelle auf 0,1 mm abnimmt. Wichtig dabei ist, daß die Wandstärke in der Nähe der Lötstelle möglichst gering und das Material sehr duktil ist. Am Kupferring wird, unter Vermittlung eines dünnen, leicht federnden Kupferbodens B, das Rohr K des Kühlers aufgenietet oder gelötet. Am anderen Ende des Kühlers wird die Verbindung mit dem zu kühlenden Glasrohr in gleicher Weise vorgenommen. Dabei verhindert der federnde Boden, daß durch die verschiedene Ausdehnung der Materialien zwischen Kühler und gekühltem Rohr Spannungen auftreten können. Dies Verfahren ist sehr brauchbar.

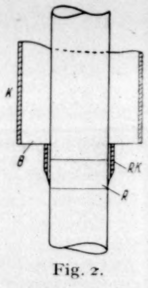


Fig. 2.

1) Literatur s. bei M. v. Brandenstein und H. Klumb, Physik. Zeitschr. **33**, 88, 1932.

1) S. v. Brandenstein und Klumb loc. cit.

Wir haben, um die Widerstandsfähigkeit der Verbindung zu prüfen, Bunsenbrenner in das Innere des gekühlten Glasrohrs gesetzt und das Kühlwasser bis zum Sieden erhitzt, ohne daß ein Lecken des Kühlers oder Platzen des Glasrohres eintrat. Das Verfahren dürfte auch für andere Zwecke des Apparatebaues nützlich sein.

Die Weite des Diffusionsspaltes der Pumpe betrug 3–4 mm. Der Rezipient (Inhalt 4,7 Liter) war mit der Pumpe durch eine Leitung verbunden, deren „Leitfähigkeit" bei $1 \cdot 10^{-3}$ mm *Hgs* 1100 ccm/sec, für Luft, und $1 \cdot 10^{-3}$ mm Druckunterschied betrug. Die Leitfähigkeit der Vorvakuumleitung war aus technischen Gründen so bemessen, daß bei 10^{-2} mm *Hgs* und $1 \cdot 10^{-2}$ mm Druckunterschied etwa 500 bis 600 ccm/sec hindurchströmen konnten. Hierdurch wird die Evakuierungsgeschwindigkeit der Hochvakuumpumpe bei der großen Empfindlichkeit der Kohlenwasserstoffpumpen gegen Vorvakuumdruckschwankungen im Gebiet von $1 \cdot 10^{-3}$ mm bereits merklich verschlechtert,

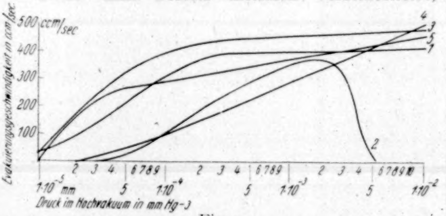


Fig. 3.

doch interessieren hier nur die Verhältnisse unter 10^{-3} mm. Die Druckmessung geschah im Vor- und Hochvakuum mit MacLeod-Manometer, flüssige Luft wurde nie verwendet.

Die Versuchsresultate. Kurve 1 in Fig. 3 zeigt die Evakuierungsgeschwindigkeit der beschriebenen Pumpe mit Wasserkühlung als Funktion des Druckes im Rezipienten mit Quecksilberfüllung und einer Heizleistung von 102 Watt, Kurve 2 dasselbe für eine Füllung mit Vakuumpumpenöl (undestilliert). Man kann aus dieser letzten Kurve entnehmen, daß die Substanz viel Gas abgibt. Hier dürfte einer der Fälle vorliegen, wo das von Gaede[1]) vorgeschlagene Verfahren gute Dienste leistet. Kurve 3 ist gemessen bei einer Pumpfüllung mit *di-n*-Butylphtalat (mit Wasserkühlung) bei 81 Watt Heizleistung. Gasabgabe stört hier wenig. Die gemessenen Leistungen sind den mit Quecksilberfüllung erhaltenen durchaus gleichwertig. Wir haben bei den Versuchen hinsichtlich des Verhaltens von *di-n*-Butylphtalat gegenüber Gasen ein etwas günstigeres Urteil gewinnen können, als es bei den früheren Untersuchungen der Fall war. Die Kurven 4 und 5 in Fig. 3 zeigen die gemessenen Werte für Pumpenfüllung mit festem Paraffin von 42 und 70° Schmelzpunkt, Luftkühlung und 70–80 Watt Heizleistung. Beim Paraffin 1 (42° Schmelzpunkt) weist der starke Abfall der Saugleistung nach niedrigeren Drucken auf eine niedrig siedende Verunreinigung hin. Das Paraffin 2 (Schmelzpunkt 70°) verhält sich dagegen vollkommen einwandfrei. Es ist weitgehend unempfindlich gegen Gaseinbrüche in heißem und kaltem Zustand. Gasabgabe war kaum festzustellen.

Ergebnisse. Die Versuche zeigen, daß es möglich ist, mit Hilfe der genannten organischen Substanzen in Diffusionspumpen hinlängliche Saugleistungen und praktisch brauchbare Grenzvakua unter technisch leicht einzuhaltenden Versuchsbedingungen zu erreichen. Wichtig ist jedoch, daß die Pumpen bei möglichst hohem Vorvakuum $1 \cdot 10^{-2}$–$1 \cdot 10^{-3}$ mm *Hgs* arbeiten. Schlechtes Vorvakuum verlangt stärkere Heizung und macht dadurch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer thermischen Zersetzung größer. Bei schlechtem Vorvakuum ist ein Hintereinanderschalten mehrerer räumlich voneinander getrennter Punktstufen günstig. Die untersuchten Treibstoffe scheinen gegen Quecksilberdampf weitgehend unempfindlich zu sein. Wir haben bei acht Monate langem Arbeiten ohne flüssige Luft keine Schädigung der vakuumtechnischen Eigenschaften durch Quecksilberdampf aus den Manometern feststellen können.

Die drei Feststellungen:

1. Unempfindlichkeit gegen Quecksilberdampf,
2. günstige Wirkungen extrem hohen Vorvakuums,
3. günstige Wirkungen niedrigster Arbeitstemperatur,

legen den Gedanken nahe, einen Kohlenwasserstoffdampfstrom von niedrigem Druck zwischen eine mehrstufige Quecksilberdiffusionspumpe und den Rezipienten so einzulegen, daß er vom Rezipienten nach der Quecksilberdampfpumpe hinströmt. Eine solche Anordnung wird verhindern, daß der von der Pumpe her andiffundierende Quecksilberdampf in den Rezipienten gelangen kann und wird als ein nur in einer Richtung wirkendes Sperrventil gegen Quecksilberdampf wirken, d. h. eine Kühlfalle ersetzen können. Man wird daher von einer Kombination raschsaugender Quecksilberdampfpumpen mit vorgeschalteter Diffusionsstufe für organische Treibsubstanzen wesentliche technische Fortschritte erwarten dürfen. Vorläufige Versuche scheinen für die Richtigkeit dieser Annahme zu sprechen.

(Eingegangen 4. November 1932.)

1) W. Gaede, Zeitschr. f. techn. Physik, **13**, 210, 1932.

Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von Kupferoxydulphotozellen (Sperrschichtphotozellen) von der Beleuchtungsstärke und Wellenlänge.

Von Alex. Goldmann und M. Lukasiewitsch.

1. Verschiedene Forscher (Auwers und Kerschbaum [1], Perucca [2], Körösy und Selenyi [3] und andere) haben festgestellt, daß die elektromotorische Kraft von Kupferoxydulphotoelementen V bei schwacher Beleuchtung annähernd proportional der Beleuchtungsstärke L wächst, bei intensiver Beleuchtung langsamer zunimmt und sich asymptotisch bei steigender Beleuchtung einem Grenzwerte nähert.

Wir haben diese Abhängigkeit nochmals experimentell studiert mit der Absicht, sie in eine analytische Form zu bringen. Es hat sich dabei ergeben, daß eine von Goldmann im Jahre 1908 für die elektromotorische Kraft beim Becquerel-Effekt (Potentialsteigerung an der belichteten Elektrode) abgeleitete Formel [4] sich auch für den Sperrschichtphotoeffekt sehr gut bewährt.

Die Formel lautete:

$$V_L = \frac{q}{q\alpha + \beta}, \tag{1}$$

wo q die elektrische Ladung bezeichnete, welche in der Zeiteinheit bei der Beleuchtung die Elektrode verließ; $q = CL$, α, β, C Konstanten. Folglich

$$V_L = \frac{CL}{C\alpha L + \beta} = \frac{1}{\alpha}\,\frac{L}{L + \frac{\beta}{C\alpha}} = V_{L=\infty}\frac{L}{L+\beta}. \tag{2}$$

$1/\alpha = V_{L=\infty}$ bezeichnet das Grenzpotential, dem V sich bei steigender Beleuchtung asymptotisch nähert. Bei schwacher Beleuchtung $L \ll \beta$ und

$$V_L = V_{L=\infty}\frac{L}{\beta}. \tag{3}$$

V_L ist annähernd proportional der Beleuchtungsstärke.

Die Formel (2) läßt sich aus verschiedenen Ansätzen ableiten, wobei insbesondere die Grenzspannung im Lichte $V_{L=\infty}$ verschiedene physikalische Deutung erhält. Nach einer Deutung wäre sie mit der Grenzspannung des lichtelektrischen Effektes identisch und nach der Einsteinschen Beziehung von der Frequenz der beleuchtenden Strahlen linear abhängig, nach der anderen Deutung ist sie durch die Durchlaßspannung der Sperrschicht, die ganz bedeutend unter der Grenzspannung des lichtelektrischen Effektes liegt, begrenzt und sollte somit nicht direkt von der Farbe der Beleuchtung abhängen. Es wird deshalb zum Schluß die Frage nach der Abhängigkeit der Grenzspannung von der Wellenlänge auf Grund unserer experimentellen Daten kurz erörtert.

2. Die Photozellen wurden meistens nach einem in unserem Institut ausgearbeiteten, von den üblichen wenig verschiedenen Verfahren hergestellt [5]. Unsere Photozellen waren Vorderwandzellen; die halbdurchsichtige obere Kupferelektrode wurde durch chemische Reduktion mit Glyzerin erhalten.

Durchschnittliche Empfindlichkeit war 30 bis 40 Mikroampere/Lumen. Die nach diesem Verfahren frisch hergestellten Zellen lieferten nach einer freundlichen Mitteilung von Timofejeff (Experimentelles Elektrotechnisches Institut, Moskau) bis 80 Mikroampere/Lumen. Bei einer von den unten erwähnten Photozellen war die halbdurchsichtige Kupferschicht nach einem besonderen Verfahren (photoelektrochemisch) [6] hergestellt; diese Photozelle wird weiter durch K. u. G. bezeichnet; sie hatte eine besonders hohe Empfindlichkeit.

Die elektromotorische Kraft bei Beleuchtung der Photozelle P. Z. wurde nach der Kompensationsmethode gemessen (Fig. 1). Auf 1 mm des

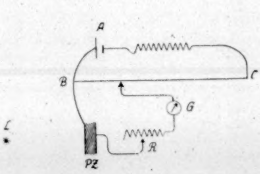


Fig. 1.

Kohlrauschschen Walzenmeßdrahtes B-C. fiel eine kompensierende Spannung von $2 \cdot 10^{-5}$ Volt. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer G von Siemens & Halske, mit $3 \cdot 10^{-9}$ Ampere Empfindlichkeit und etwa 47,5 Ohm Widerstand. Vorschaltwiderstand R war während der Messungen kurzgeschlossen.

Eine Kompensationsmessung nahm etwa 20 bis 30 Sekunden in Anspruch. Zur Beleuchtung wurde zunächst eine Punktlichtlampe benutzt, und für die genauesten Messungen, da sich die Punktlichtlampe als nicht genügend konstant erwies, eine gasgefüllte 50-Watt-Glühlampe verwendet. Beide wurden von der Institutsakkumulatorenbatterie betrieben; die Spannung wurde bei den genaueren Messungen kontrolliert und auf 115 Volt konstant gehalten. Änderung der Beleuchtung geschah durch Verschieben der Lichtquelle längs der optischen Bank. Zur Abfilterung der Wärmestrahlen wurde öfters ein

Wasserfilter mit 8 cm Wasserschicht verwendet. Es wurde dann in die Bestimmung der Entfernung d der Lichtquelle eine entsprechende Korrektur

$$\Delta d = -\frac{n-1}{n} d$$

eingeführt, was bei $d = 8$ cm und $n_{\text{Wasser}} = 1{,}33$, $\Delta d =$ etwa -2 cm ergab.

Die Photozelle war entweder in einem Schutzkasten oder in einem Flüssigkeitsthermostaten befestigt. Das Thermostat bestand aus einem mit Petroleumäther gefüllten Glastrog, welcher außen mit Wärmeschutz versehen war; die Temperatur wurde mittels einer Heizspirale auf $+25 \pm 0{,}1^\circ$ C konstant gehalten.

3. Bei unseren Messungen waren alle Einflüsse, welche die Empfindlichkeit der Photozellen beeinflussen, nach Möglichkeit zu beseitigen. Es ergab sich aus den Vorversuchen folgendes:

a) Die elektromotorische Kraft bei Belichtung der Photozellen war von ihrem Alter abhängig und dabei in verschiedener Weise bei einzelnen Zellen; schließlich nahm sie bei allen Zellen allmählich ab. In der ersten Zeit nach der Herstellung gibt es Zellen mit fallender sowie mit steigender Empfindlichkeit. Bei manchen Photozellen hat sich die Empfindlichkeit während eines Monats sehr wenig geändert. Jedenfalls war dieser Einfluß des Alterns bei unseren vergleichenden Meßreihen, welche meistens an einem Tage, höchstens während zweier Tage ausgeführt wurden, belanglos.

b) Die Photozellen hatten einen bedeutenden negativen Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft bei Beleuchtung. So wurde er bei einer Photozelle zwischen 15° und 25° C zu $-4{,}75$ Proz. bestimmt. Es war deshalb nötig, um eine Meßgenauigkeit von 0,5 Proz. zu sichern, die Temperatur im Thermostaten auf $\pm 0{,}1^\circ$ C konstant zu halten.

c) Dauernde Beleuchtung bewirkt, daß die elektromotorische Kraft im Lichte, die sich rasch einstellt, allmählich unter den maximalen Wert absinkt und dabei desto mehr, je intensiver die Beleuchtung ist, so fiel z. B. die Spannung nach 15 Minuten Beleuchtung mit etwa 5000 Lux von 614 auf $522{,}2 \cdot 10^{-5}$ Volt ab.

Diese Einwirkungen der dauernden Beleuchtung lassen sich ganz bedeutend durch einen Wasserfilter im Strahlengange abschwächen. So nahm z. B. bei einer 14 Minuten dauernden Beleuchtung die elektromotorische Kraft von 980 bis $792{,}2 \cdot 10^{-5}$ Volt ab und beim Einschalten von 8 cm Wasserschicht von 977 bis $884{,}2 \cdot 10^{-5}$ Volt. Da dieser Einfluß der dauernden Belichtung mindestens zum Teil auf die Erwärmung der äußeren Schicht der Photozelle zurückzuführen wäre, so wurde die Photozelle für den schnelleren Wärmeausgleich in Petroleumäther eingetaucht. Auch in diesem Fall läßt sich die günstige Wirkung eines eingeschalteten Wasserfilters feststellen. Jedenfalls ergibt sich aus unseren Meßreihen, daß diese Fehlerquelle — ein Absinken der elektromotorischen Kraft während der Belichtung — sich durch entsprechende Maßregeln, nämlich Eintauchen der Photozelle in Petroleumäther, Wasserfilter, kurze Belichtungszeit, praktisch vollständig beseitigen läßt.

d) Es ist dagegen festzustellen, daß erste Belichtung mit etwa 10000–20000 Lux, falls sie ohne diese Vorsichtsmaßregel geschieht, eine tiefgreifende Änderung von Werten der elektromotorischen Kraft im Lichte zu bewirken scheint, welche auch beim Verweilen der Photozelle im Dunkeln nicht vollständig rückgängig gemacht wird. Es sei hier ein Beispiel angegeben:

Tabelle I.

Entfernung der Punktlichtlampe in cm	Potential in $2 \cdot 10^{-5}$ Volt	
	Bei steigender Beleuchtung	Bei fallender Beleuchtung
100	33	22
90	41	27
80	51	34
70	67	44
60	99	55
50	141	86
40	215	125
30	368	235
25	540	293
20	758	588
15	1220	818
10	2243	1870

Als Lichtquelle diente eine Punktlichtlampe von etwa 188 HK. Während der Pausen zwischen einzelnen Messungen dieser Reihe war die Photozelle vom Lichte geschützt. Die Werte der zweiten Kolonne wurden jedesmal bei steigender Beleuchtung gemessen; die Werte der dritten Kolonne folgen von unten nach oben. Die letzteren sind bedeutend niedriger als die Werte der zweiten Kolonne, erreichen durchschnittlich etwa 60 Proz. der ersteren.

4. Die experimentellen Werte von L und V wurden zunächst graphisch auf ihre Übereinstimmung mit der Formel (2) geprüft, indem $\frac{1}{L}$ als Abszisse und $\frac{1}{V}$ als Ordinate aufgetragen wurden. Die experimentellen Daten fallen auf eine Gerade

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{M} + \frac{N}{L}, \qquad (4)$$

wo M und N Konstanten bezeichnen. Es folgt daraus

$$V = M \frac{L}{L + MN}, \tag{5}$$

wo

$$M = V_{L=\infty}. \tag{5a}$$

Die Konstante N wird aus der Graphik als Tangens des Neigungswinkels der Graphik zur Abszissenachse, die Konstante $\frac{1}{M}$ als Ordinate im Schnittpunkte der Graphik mit der Ordinatenachse erhalten. Wir geben weiter unten einzelne Meßreihen an, aus welchen ersichtlich ist, inwieweit sich dieses Verfahren bewährt hat.

Es scheint zweckmäßig, den Ausdruck (5) dadurch zu normieren, daß man für V als Einheit M wählt und für L MN; es wird also

$$\frac{V}{M} = \frac{\frac{L}{MN}}{\frac{L}{MN} + 1}. \tag{6}$$

Der höchste Wert von $\frac{L}{MN}$ in unseren Messungen betrug etwa 7, was einem Werte von $\frac{V}{M} = 0{,}875$ entspricht.

Diesen hohen Wert von $\frac{V}{M}$ haben wir an der Photozelle K. u. G. gemessen, bei anderen Photozellen erreichten wir höchstens $\frac{L}{MN}$ bis 3, also $\frac{V}{M}$ bis 0,75. In der Fig. 2 sind $\frac{L}{MN}$ als Abszissen und $\frac{V}{M}$ als Ordinaten aufgetragen; die ausgezogene Kurve entspricht der Gleichung (6), die einzelnen experimentellen Daten sind Messungen mit drei verschiedenen Photozellen (darunter eine K. u. G. nach einem von allen übrigen verschiedenen Verfahren hergestellte) entnommen. Wie ersichtlich, fallen diese Werte in befriedigender Weise bis zu $V = 0{,}875\,M = 0{,}875\,V_{L=\infty}$ mit der theoretischen Kurve zusammen. Also bis zu diesen hohen Werten von $\frac{V}{V_{L=\infty}}$ scheint die vorgeschlagene Formel zu gelten.

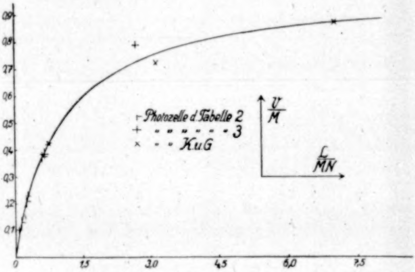


Fig. 2.

5. In den Tabellen II und III sind zwei Beispiele unserer Meßreihen angegeben: eine mit allen angegebenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführte und bestehend aus drei einzelnen Meßreihen bei Beleuchtungen bis zu etwa 1250 Lux, und eine weniger gesicherte, dafür aber bis zu Beleuchtungen von etwa 20000 Lux durchgeführte Meßreihe.

Versuchsbedingungen zur Tabelle II: Lichtquelle: Halbwattlampe von 50 Watt, Spannung 115 Volt von besonderer Akkumulatorenbatterie; Wasserfilter 8 cm; Blenden vor und nach dem Wasserfilter zur Beseitigung der Reflexe; Photozelle im Petroleumäther im Thermostat, Temperatur + 25° C. Jede Beleuchtung etwa 30 Sek.; zwischen einzelnen Beleuchtungen Zelle 1 Minute im Dunkeln; zwischen Meßreihen V_1 und V_2 bezw. V_2 und V_3 Zelle je 15 Minuten im Dunkeln. Die Meßreihen V_1 und V_3 sind bei jedesmal stärkerer Beleuchtung, die Meßreihe V_2 bei jedesmal schwächerer Beleuchtung (von unten nach oben) aufgenommen.

Es fällt zunächst eine sehr gute Konstanz der gemessenen V-Werte in den drei Meßreihen V_1,

Tabelle II.

D cm	L	V_1	V_2	V_3	V Mittelwert	V berechn.	$\frac{V_{ber.} - V_{mitt.}}{V_{mitt.}}$	$\frac{1}{V_{mitt.}}$	$\frac{1}{L}$
100	1,00·50	$154 \cdot 10^{-5}$	$154 \cdot 10^{-5}$	$156 \cdot 10^{-5}$	$154{,}6 \cdot 10^{-5}$	$156{,}4 \cdot 10^{-5}$	+ 1,2 %	645	1,0·0,002
80	1,56	244	244	242	243,2	240,8	− 1 %	411,2	0,64
70	2,04	314	312	310	312	311,6	− 0,1 %	320,6	0,49
60	2,78	416	418	414	416	416	0 %	240,4	0,36
50	4,00	576	576	574	575,3	584	+ 1,5 %	174	0,25
40	6,25	868	862	860	863,3	870	+ 0,8 %	115,9	0,16
30	11,1	1408	1400	1404	1404	1400	− 0,3 %	71,8	0,09
20	25	2500	2490	2480	2490,3	2498	+ 0,3 %	40,2	0,04

Durchschnittlich . . . ± 0,65 %

$$V = 0{,}0662 \frac{L}{L + 2068}; \qquad V = \text{Volt}, \quad L = \text{Lux}.$$

V_2, V_3 auf. Der sonst so deutlich auftretende Einfluß der vorhergegangenen Beleuchtung ist hier kaum bemerkbar. Im Durchschnitt sind die Werte der Reihe V_2 um 2 Promille niedriger als Werte von V_1, und ebenso die Werte V_3 wieder

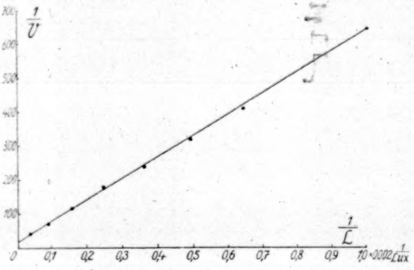


Fig. 3.

um 2 Promille niedriger als V_2. Die Mittelwerte dieser drei Meßreihen sind als $V_{\text{mitt.}}$ angegeben. In den letzten zwei Kolonnen stehen $\frac{1}{V_{\text{mitt.}}}$ und $\frac{1}{L}$-Werte, welche in der Fig. 3 als Ordinaten und Abszissen aufgetragen sind. Die einzelnen Punkte liegen ganz ausgezeichnet auf einer Geraden, welche dann zur Bestimmung von Konstanten M und N dient. Es folgt daraus die Formel für die gegebene Photozelle:

$$V = 0{,}0662 \frac{L}{L + 2068} \text{ Volt.}$$

Zur Bestimmung von L war die Lichtstärke unserer Lichtquelle zu 50 HK angenommen; die Einheit für L ist demnach eine relative und entspricht nach Größenordnung einem Lux. In der Kolonne 7 sind die nach der obigen Formel berechneten Werte $V_{\text{ber.}}$ angegeben und in der Kolonne 8 die Abweichungen dieser berechneten Werte von den $V_{\text{mitt.}}$. Die mittlere Abweichung beträgt nur 0,65 Proz. Diese Übereinstimmung kann als eine sehr gute bezeichnet werden. Es variierten dabei die Lichtstärken im Verhältnis 25 zu 1 und die entsprechenden $V_{\text{mitt.}}$ 16,2 zu 1.

Allerdings waren bei diesen Messungen $\frac{L}{MN}$ und $\frac{V}{M}$ noch recht niedrig, nämlich $\frac{L}{MN}$ höchstens 0,605 und entsprechend $\frac{V}{M} = 0{,}382$.

Bei der Verwendung von Glühlampe, Wasserfilter und Thermostat war uns aus technischen Gründen nicht möglich, näher als 20 cm an die Photozelle zu kommen und dadurch größere Beleuchtungen zu erzielen. Dagegen lassen sich unsere ersten Meßreihen, welche zur Orientierung dienten und noch ohne die erwähnten verschärften Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden, weshalb sie bei weitem nicht so konstante V-Werte liefern wie die oben angegebenen, noch recht gut für die allgemeine Prüfung der Formel bei stärkerer Beleuchtung verwerten. Als Beispiel wird eine dieser Meßreihen in der Tabelle III angegeben. Versuchsbedingungen: Lichtquelle: Punktlichtlampe von etwa 188 HK; Photozelle in Luft. Kein Wasserfilter.

Tabelle III.

D cm	L	V exp.	V berechn.	$\frac{1}{V}$ exp.	$\frac{1}{L}$
100	1 · 188	$100 \cdot 10^{-5}$	$104{,}8 \cdot 10^{-5}$	1000	1 · 00532
90	1,23	128	128,4	782	0,81
80	1,56	160	161,2	625	0,64
70	2,04	210	208	476	0,49
60	2,78	286	278	349,5	0,36
50	4,00	408	388	245	0,25
40	6,25	582	575,4	171,8	0,16
30	11,1	960	920	104,3	0,09
20	25	1538	1608	65	0,04
10	100	3156	2916	37,5	0,01

$$V_{\text{ber.}} = 0{,}040 \frac{L}{L + 7000}; \qquad (L = \text{Lux}, \; V = \text{Volt.})$$

Die mittlere Abweichung berechneter V-Werte von den gemessenen ist etwa fünfmal größer als in der Tabelle II und beträgt etwa 3 Proz.; die größte Abweichung fällt auf den Wert V für $L = 18800$ Lux und beträgt $-7{,}7$ Proz. Im ganzen ist die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte als eine den gegebenen Verhältnissen entsprechende zu bezeichnen. Dafür sind bei diesen Messungen bedeutend höhere normierte Werte erreicht worden, nämlich $\frac{L}{MN}$ höchstens $= 2{,}685$ und $\frac{V}{M} = 0{,}789$.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch diese Messungen die Gültigkeit der vorgeschlagenen Formel $V = M \frac{L}{L + MN}$ im Bereiche von 50 bis etwa 20000 Lux für unsere Photozellen nachgewiesen ist, wobei die Übereinstimmung im Bereiche von 50 bis 1250 Lux auf etwa 0,7 Proz. gesichert erscheint.

6. Wir gehen jetzt zur Besprechung der theoretischen Ansätzen, welche zu der Formel (5) führen, über.

a) Wir wollen annehmen, wie es üblich ist, daß durch die Lichtwirkung in der Zeiteinheit eine Anzahl von Elektronen, welche der Lichtstärke proportional ist, von der Flächeneinheit des Kupferoxyduls zur halbdurchsichtigen

Metallelektrode übergeht und somit eine Stromdichte $i = AL$ (7) liefert, wobei A die Empfindlichkeit der Photozelle pro Flächeneinheit bezeichnet.

b) Man könnte die Annahme a) in der Weise vervollständigen, daß man mit Körösy und Selenyi [3] annimmt, daß durch Potentialsteigerung am Kupferoxydul bei Belichtung die abgehenden Elektronen gehemmt werden und die Anzahl derer, welche die Metallelektrode erreichen, mit V beim Anwachsen der hemmenden Spannung V linear abnimmt. Es wäre demnach

$$i = AL\left(1 - \frac{V}{V_0}\right). \tag{8}$$

c) Es wäre dann nur folgerichtig die Spannung V_0, welche die maximale Energie der austretenden Elektronen bezeichnet, der Einsteinschen Beziehung zu unterziehen:

$$eV_0 = h\nu - h\nu_0, \tag{9}$$

wo ν_0 die Frequenz der roten Grenze dieses Photoeffektes bezeichnen soll.

d) Das System Kupferoxydul — Sperrschicht — halbdurchsichtige Sperrschicht können wir mit Schottky [7], Körösy und Selenyi [3] und anderen als einen Kondensator betrachten mit einer Kapazität C pro Flächeneinheit. Die Bildung der elektromotorischen Kraft ist dann als eine Aufladung dieses Kondensators durch den Elektronenübergang vom Kupferoxydul zur Elektrode zu betrachten, ähnlich wie es Goldmann für Becquerel-Effekte postuliert hat.

e) Schließlich ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß die elektromotorische Kraft im Dunkeln so gut wie momentan verschwindet; der Kondensator ist also als einer mit durch einen Widerstand geschlossenen Belegungen zu betrachten.

f) Wir wollen diesen Widerstand pro Flächeneinheit R zunächst als einen von Spannung V unabhängigen betrachten.

Auf Grund von a), b), d) und e) erhalten wir:

$$C\frac{dV}{dt} = AL\left(1 - \frac{V}{V_0}\right) - \frac{V}{R} \tag{10}$$

und beim stationären Zustande:

$$C\frac{dV}{dt} = 0 = AL\left(1 - \frac{V}{V_0}\right) - \frac{V}{R}.$$

Folglich

$$V = V_0 \frac{L}{L + \frac{V_0}{AR}}. \tag{11}$$

Es wird demnach unsere empirische Konstante

$$\left.\begin{aligned} M &= V_0, \\ N &= \frac{1}{AR}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Nach c) müßte das Grenzpotential im Lichte,

$$V_{L=\infty} = M = V_0 = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0), \tag{13}$$

von der Frequenz der beleuchtenden monochromatischen Strahlung linear abhängen.

Gegen diese so naheliegende Ableitung der Formel (5), welche im Grunde mit der Goldmannschen Ableitung für den Becquerel-Effekt zusammenfällt, lassen sich gewichtige experimentelle Tatsachen anführen. So liegt nach den Messungen Langes [8] die rote Grenze des Photoeffektes an Kupferoxydulsperrschichtphotozellen etwa bei 1,4 μ, was einer Austrittsarbeit pro Elektron von 0,88 Volt entspricht. Es müßte dann V_0 bei Belichtung mit sichtbaren Strahlen, je nach der Wellenlänge, zwischen etwa 0,6—2,1 Volt betragen. In unseren Messungen waren M von der Größenordnung höchstens 0,1—0,2 Volt.

Zwar ist in unserem Institut von Goldmann und Nagorski festgestellt worden, daß, falls man die Oberfläche der Photozelle in kleine Elemente zerteilt und dann Potentiale, die an diesen einzelnen Elementen bei Belichtung entstehen, mittels eines Quadrantenelektrometers mißt, man dann an einzelnen Elementen Spannungswerte erhält, welche vier- bis fünfmal den ursprünglichen, an der noch nicht geteilten Zelle gemessenen Wert übersteigen. Jedenfalls waren auch die höchsten V-Werte, die bei einer sehr intensiven Beleuchtung mit unzerlegtem weißen Lichte gemessen wurden, in der Größenordnung von 0,2 Volt. Es liegen demnach die M-Werte ganz bedeutend unter den Werten, welche man für V_0 erwarten sollte.

Nicht nur ist $M < V_0$ dem absoluten Werte nach, sondern auch die durch die Annahme c) geforderte, in der Gleichung (13) dargestellte Beziehung läßt sich mit unseren Messungen nicht vereinbaren, wie weiter unten gezeigt wird.

Gegen die Annahme b) läßt sich mindestens behaupten, daß das Glied $\frac{V}{V_0}$ für die bei unseren Messungen auftretenden V-Werte, welche in den Tabellen I, II, III unter 0,045 Volt liegen, jedenfalls sehr klein gegen 1 ist. Goldmann und Bernatzkyj [9] haben experimentell zeigen können, daß beim Anlegen an die Photozelle einer äußeren Spannung von $\pm 0{,}1$ Volt der bei der Belichtung auftretende Strom sich aus einem der Spannung proportionalen Anteil und einem von der Spannung praktisch unabhängigen Anteil zusammensetzt.

Nach all diesem erscheint es zweckmäßig, zunächst nur mit der Annahme a) auszukommen und b) und c) vorläufig fallen zu lassen.

Entscheidend ist schließlich der Umstand, daß die Annahme f) falsch ist, weil, wie Schottky gezeigt hat, der Sperrschichtwiderstand keinesfalls spannungsunabhängig ist. Für verschiedene Elektroden hat Schottky die Abhängigkeit $R = f(V)$ in normierter Form graphisch dargestellt [10]. Es bleiben nun die Annahmen a), d) und e) bestehen, und die Annahme f) ist durch eine entsprechende Formulierung der von Schottky angegebenen Abhängigkeit des Sperrschichtwiderstandes von der Spannung zu ersetzen. In der Fig. 4a ist die Schottkysche Kurve für diese Abhängigkeit für die mit chemisch reduziertem Kupfer bedeckte Kupferoxydulzelle wiedergegeben. Der in der Nähe von

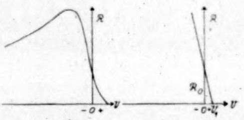


Fig. 4a u. 4b.

$V = 0$ liegende Teil dieser Kurve ist annähernd gerade, und wir wollen deshalb die Schottkysche Kurve für $-0{,}05$ Volt $< V < +0{,}05$ Volt durch eine Gerade ersetzen (vgl. Fig. 4b). Unsere Annahme f) wird also durch folgende ersetzt:

$$R = R_0\left(1 - \frac{V}{V_1}\right), \tag{14}$$

wo R_0 den Sperrschichtwiderstand für $V = 0$ bedeutet und V_1 die idealisierte Durchlaßspannung, bei welcher $R = 0$ wird.

Nach dieser neuen Auffassung ist die Form der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Photozelle von der Beleuchtung ganz überwiegend durch die Spannungsabhängigkeit des Sperrschichtwiderstandes bestimmt.

Auf Grund der Annahmen a), d) und e) und der Gleichung (14)

$$C\frac{dV}{dt} = AL - \frac{V}{R_0\left(1 - \frac{V}{V_1}\right)} \tag{15}$$

und für den stationären Zustand

$$AL - \frac{V}{R_0\left(1 - \frac{V}{V_1}\right)} = 0,$$

woraus

$$V = V_1 \frac{L}{L + \frac{V_1}{AR_0}}. \tag{16}$$

Die Gleichungen (12) sind demnach durch die folgenden

$$\left.\begin{aligned} M &= V_1 \\ N &= \frac{V_1}{AR_0} \end{aligned}\right| \tag{17}$$

zu ersetzen.

Die Grenzspannung im Lichte

$$V_{L=\infty} = M = V_1$$

ist nach dieser Auffassung durch die Durchlaßspannung der Sperrschicht beschränkt und steht folglich mit der Frequenz der Beleuchtung in keinem direkten Zusammenhange.

Es lassen sich schließlich auch die Annahmen b) und c) mit berücksichtigen, wobei man für den Fall, daß $V_1 \ll V_0$, wie leicht ersichtlich, anstatt (16) die Formel

$$V = V_1 \frac{L}{L\left(1 + \frac{V_1}{V_0}\right) + \frac{V_1}{R_0}} \tag{18}$$

erhält, welche bei $L \ldots \infty$

$$V_{L=\infty} = \frac{V_1}{1 + \frac{V_1}{V_0}}, \tag{19}$$

also $V_{L=\infty}$ etwas kleiner als V_1 liefert.

Die Art der Abhängigkeit der Grenzspannung im Lichte $V_{L=\infty}$ von der Wellenlänge könnte als Kriterium zwischen beiden Auffassungen dienen. Wir geben weiter unten einige experimentelle Daten zur Entscheidung dieser Frage.

7. Der Wert des Grenzpotentials $V_{L=\infty}$ wird durch Extrapolation erhalten und birgt desto mehr eine gewisse Unsicherheit in sich, als auch die Begründung der Formel durch eine Approximation des tatsächlichen Verlaufs $R = f(V)$ erhalten wird und naturgemäß desto weniger sicher wird, je näher man dem Werte V_1 kommt. Es kommt noch eine weitere Unsicherheit hinzu, welche von den Versuchsbedingungen abhängt.

Wir suchen den relativen Fehler von $V_1 = M$ in Abhängigkeit von den Fehlern in der Bestimmung von V, L und N zu ermitteln.

Aus der Gleichung (5) erhält man

$$M = \frac{VL}{L - VN}, \tag{20}$$

woraus sich ergibt

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \frac{\Delta V}{V}\left[\frac{L}{L - VN}\right] \pm \left[\frac{\Delta L}{L} \pm \frac{\Delta N}{N}\right]\frac{VN}{L - VN}. \tag{21}$$

Wir gehen zu den normierten Werten über:

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \frac{\Delta V}{V} \frac{\frac{L}{MN}}{\frac{L}{MN} - \frac{V}{M}} \pm \left[\frac{\Delta L}{L} \pm \frac{\Delta N}{N}\right] \frac{\frac{V}{M}}{\frac{L}{MN} - \frac{V}{M}},$$

und indem wir aus der Gleichung (6) den Wert für $\frac{V}{M}$ einsetzen, erhalten wir:

$$\frac{\Delta M}{M} = \pm \frac{\Delta V}{V}\left[1 + \frac{1}{\frac{L}{MN}}\right] \pm \left[\frac{\Delta L}{L} \pm \frac{\Delta N}{N}\right] \frac{1}{\frac{L}{MN}}. \tag{22}$$

Bei kleinen Werten von $\frac{L}{MN} \ll 1$ wird also das ganze Verfahren ungenau, bei Werten $\frac{L}{MN} \gg 1$ wird der relative Fehler in der Bestimmung von M wenig verschieden vom relativen Fehler von V.

Bei den Messungen der Tabelle II war $\frac{\Delta V}{V}$ zu etwa 0,5 Proz. abzuschätzen; $\frac{\Delta L}{L}$ bei den größten L zu etwa 2 Proz.; $\frac{\Delta N}{N}$ zu etwa 1 Proz.; der größte Wert von $\frac{L}{MN}$ war 0,605; also der Bestimmungsfehler in $M \pm \frac{\Delta M}{M}$ = etwa 6 Proz.; bei den Werten der Tabelle III war bei der stärksten Beleuchtung $\frac{\Delta V}{V}$ zu etwa 5 Proz. unsicher, $\frac{\Delta L}{L}$ zu etwa 4 Proz.; $\frac{\Delta N}{N}$ zu etwa 2 Proz., der größte Wert von $\frac{L}{MN} = 2{,}685$, also $\pm \frac{\Delta M}{M}$ = etwa 9 Proz.

8. Wir haben einige Meßreihen bei Beleuchtung durch monochromatische „Lifa"-Filter ausgeführt. Es wurden durch „Lifa"-Filter 215, 373 und 209 enge Spektralbereiche um 6650 Å bzw. 5400 Å und 4600 Å ausgesondert, welche kurz als rotes, grünes und blaues Licht bezeichnet werden.

Bei einer dieser Meßreihen wurden zunächst die Lichtstärken hinter den Filtern so ausgeglichen, daß die Photozelle hinter jedem dieser Filter annähernd denselben Kurzschlußstrom lieferte. Zu diesem Zweck wurden hinter den beiden farbigen Filtern, welche größere Photoströme erzeugten, weitere graue Filter (platinierte Gläser) eingeschaltet. Die grauen Filter wurden aus einer größeren Anzahl ausgesucht und lieferten zusammen mit den Farbfiltern bei feststehender Lichtquelle annähernd gleiche Photoströme bei roter, grüner oder blauer Beleuchtung. Dann wurden die Spannungsmessungen bei den Entfernungen der Lichtquelle von 80, 60, 40 und 20 cm ausgeführt. Lichtquelle 50-Watt-Lampe; Wasserfilter. Photozelle in Luft. Als Einheit der Beleuchtung gilt für die gegebene Farbe die Beleuchtung, welche in 100 cm Entfernung von der Lampe hinter den Filtern erhalten wird. Die Daten siehe Tabelle IV; graphische Darstellung Fig. 5. Jeder

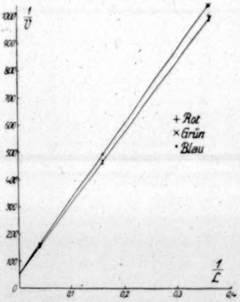


Fig. 5.

der angegebenen V-Werte ist aus zwei Messungen ermittelt. Die Daten für rotes und blaues Licht liegen so nahe beieinander, daß sie auf der Zeichnung durch eine Gerade zusammengefaßt werden. Die Werte $\frac{1}{V}$ für grünes Licht liegen etwas höher. Beide Geraden treffen fast im selben Punkte der Ordinatenachse zusammen.

Tabelle IV.

L	V rot	V grün	V blau	$\frac{1}{V}$ rot	$\frac{1}{V}$ grün	$\frac{1}{V}$ blau	$\frac{1}{L}$
2,78	$100 \cdot 10^{-5}$	$96 \cdot 10^{-5}$	$102 \cdot 10^{-5}$	1000	1041,5	982,5	0,36
6,25	217	201	213	461	497	470	0,16
25	646	610	664	155	164	150,8	0,04

Die Konstante N war für blaues und rotes Licht $N = 2630$; für grünes $N = 2730$.

Die Konstante M war

für rotes Licht $M = 0{,}0201$ Volt,
für grünes Licht $M = 0{,}0218$ Volt,
für blaues Licht $M = 0{,}0187$ Volt,
Mittelwert $= 0{,}0205$ Volt.

Es war folglich

$$(MN)r = 52{,}8,$$
$$(MN)g = 59{,}5,$$
$$(MN)b = 49{,}2$$

und für die stärkste Beleuchtung $L = 25$. $\frac{MN}{L} = 2$ bis $2{,}4$ (durchschnittlich $2{,}2$). Wir schätzen $\frac{\Delta L}{L}$ auf etwa 2 Proz.; $\frac{\Delta N}{N} = 1$ Proz.; $\frac{\Delta V}{V} =$ etwa 2 Proz. Dann wird nach Gleichung (22) $\frac{\Delta M}{M} =$ etwa ± 13 Proz.

Sind die Fehler in dieser Bestimmung der Grenzpotentiale im Lichte bei verschiedenfarbiger Beleuchtung noch recht bedeutend, so ist doch ersichtlich, daß die Grenzpotentiale keine bestimmte Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweisen (nach der Einsteinschen Beziehung sollte für unsere Versuchsbedingung V blau etwa 1,5 mal das Grenzpotential V rot übersteigen). Dagegen liefern unsere Messungen für M blau einen etwas kleineren Wert als für M rot; alle drei Werte weichen wenig (durchschnittlich etwa 6 Proz.) vom Mittelwerte 0,0205 Volt ab. Diese Messungen sprechen dafür, daß der Grenzwert der photoelektromotorischen Kraft einer Kupferoxydulphotozelle nicht von der Wellenlänge der Beleuchtung abhängt, ähnlich wie es von I. v. Dyck für den Becquerel-Effekt an Kupferoxydelektroden nachgewiesen hat, wo der Potentialsprung an der Grenze lichtempfindliche Elektrode – Elektrolyt, bei welchem eben kein positiver Becquerel-Effekt auftritt, auch von der Wellenlänge der Beleuchtung nicht abhängt.

Zur Entscheidung dieser wichtigen Frage über die Abhängigkeit des Grenzpotentials im Lichte von der Wellenlänge der Beleuchtung sind noch weitere Messungen erwünscht, bei welchen neben der möglichen Genauigkeit in der Bestimmung von V-Werten gleichzeitig hohe Werte von $\frac{L}{MN}$ zu erreichen wären, um gemäß Gleichung (22) möglichst zuversichtliche M-Werte zu erhalten.

Versuche nach dieser Richtung sind im hiesigen Institut in Angriff genommen worden.

Zusammenfassung:

1. Die Verfasser haben an Kupferoxydulphotozellen (Sperrschichtphotozellen) Messungen der elektromotorischen Kraft V bei Beleuchtung unter Sicherung konstanter Meßbedingungen im Bereiche von etwa 200–20000 Lux durchgeführt.

2. Es hat sich erwiesen, daß alle Meßergebnisse sich durch die Formel

$$V = M \frac{L}{L + MN}$$

mit zwei Konstanten M und N darstellen lassen. Die Formel stammt von A. Goldmann und wurde für entsprechende Verhältnisse beim Becquerel-Effekt vorgeschlagen.

3. Es wurden verschiedene Ansätze zur Ableitung dieser Formel besprochen. Die Form der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Photozelle von der Beleuchtung soll überwiegend durch die Spannungsabhängigkeit des Sperrschichtwiderstandes bestimmt sein. Es wurde gezeigt, daß eine lineare Form der letzten Abhängigkeit

$$R = R_0\left(1 - \frac{V}{V_1}\right)$$

zu der oben gegebenen Formel führt.

4. Es wurden Messungen mit monochromatischem Lichte in verschiedenen Spektralbereichen ausgeführt, und es hat sich gezeigt, daß die Grenzpotentiale im Lichte (bei $L = \infty$) in erster Annäherung von der Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes unabhängig sind.

Literaturverzeichnis.

1) O. v. Auwers u. H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **7**, 129–175, 1930.
2) E. Perucca, Physik. Zeitschr. **32**, 890, 1931.
3) F. v. Körösy u. P. Selényi, Physik. Zeitschr. **32**, 847–850, 1931.
4) A. Goldmann, Ann. d. Phys. **27**, 483, 1908.
5) W. K. Bernatzkyj, M. P. Lukasiewitsch u. O. G. Miseliuk, Journal du cycle de physique et de chimic de l'Academie des sciences d'Ukraine, N. 1, 37–40, 1932.
6) D. M. Kossonogowa u. F. E. Gluchiwska, Journal du cycle de phys. et de chim. de l'Ac. d. sc. d'Ukraine, N. 2, 1932.
7) W. Schottky, Physik. Zeitschr. **32**, 837, 1931.
8) B. Lange, Naturw. **19**, 525, 1931.
9) A. Goldmann u. W. Bernatzkyj, Journal du cycle de phys. et de chim. de l'Ac. d. sc. d'Ukraine, N. 2, 1932.
10) W. Schottky, l. c., S. 838.

Ukrainisches Forschungsinstitut für Physik.
Kiew, Ukrainische Akademie der Wissenschaften.

(Eingegangen 4. November 1932.)

Über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Selensperrschichtphotozellen von der Beleuchtungsintensität.

Von A. Goldmann.

In der vorangehenden Untersuchung von Goldmann und Lukasiewitsch wurde gezeigt, daß die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft V der Kupferoxydulphotozellen von der Beleuchtungsintensität L durch die Formel

$$V = M \frac{L}{L + MN} \tag{1}$$

dargestellt wird, wobei M und N Konstanten bezeichnen.

In derselben Abhandlung werden die Konstanten so gedeutet, daß $M = V_1$ und $N = \frac{1}{A R_0}$ sein soll, wobei V_1 die approximierte Durchlaßspannung der Sperrschicht (bei welcher $R = 0$ wird) bezeichnet, A die Empfindlichkeit (gemessen durch den vollen lichtelektrischen Strom von 1 cm² Fläche bei $L = 1$) und R_0 den Sperrschichtwiderstand pro 1 cm² Fläche bei $V = 0$.

Dank dem freundlichsten Entgegenkommen der Fr. Lepeschinskaja-Krakau (Zentrales Radio-Laboratorium, Leningrad), welche mir die von ihr an Selensperrschichtphotozellen ausgeführten Messungen zur Verfügung stellte, kam ich in die Lage, die Formel (1) auch an den Selenphotozellen zu prüfen.

Die Selenphotozellen von Lepeschinskaja-Krakau werden hergestellt auf dünnen Eisenblechscheibchen, etwas über 1 cm im Durchmesser: eine dünne Seleniumschicht wird unter vermindertem Druck aufgedampft und in üblicher Weise thermisch behandelt; darauf kommt eine halbdurchsichtige Goldschicht (durch kathodische Zerstäubung).

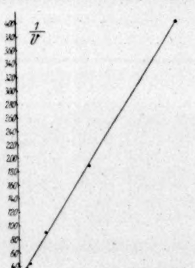
In der Tabelle sind die Meßergebnisse von Lepeschinskaja-Krakau (Kolonnen 1, 2, 3) wiedergegeben. L bezeichnet den Lichtstrom in Lumen, I_K den Kurzschlußstrom, V_L die elektromotorische Kraft (Leerlaufspannung) der Photozelle, gemessen nach der Kompensationsmethode (Zelle Nr. 5).

L	I_K	V_L	$\frac{1}{L}$	$\frac{1}{V_L}$	$V_{\text{ber.}}$	$\frac{V_{\text{ber.}} - V_L}{V_L}$
0,0042	$0{,}50 \cdot 10^{-6}\,A$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}\,V$	238	400	$2{,}54 \cdot 10^{-3}\,V$	+ 1,5%
0,0094	1,06	5,3	106	189	5,34	+ 0,8%
0,0250	3,4	11,1	40	90,2	12,0	+ 8 %
0,0625	7,56	22,2	16	45,1	21,7	+ 2,5%
0,100	12,6	26,3	10	38	27,3	− 4,0%

Die Werte der Kolonnen 4 und 5 ergeben (Figur) eine geradlinige Graphik. Man bestimmt daraus

$$V_L = 0{,}0476 \frac{L}{L + 0{,}0742}. \tag{2}$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte stehen in der Kolonne 6. Die Übereinstimmung



zwischen dem letzten und dem experimentellen Werte der Kolonne 3 ist befriedigend, wenn man in Betracht zieht, daß diese Messungen ohne die besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden, welche in den Messungen von Goldmann und Lukasiewitsch angewendet wurden, um eine bessere Konstanz der Meßwerte zu erzielen. Die Werte der Konstanten waren: $M = V_1 = 0{,}00476$ und $N = \frac{1}{A R_0} = 1{,}56$. Da die Beleuchtung in Lumen angegeben ist, bezieht sich A auf den Photostrom der ganzen beleuchteten Oberfläche (nicht von 1 cm²) und dementsprechend R_0 auf den ganzen Sperrschichtwiderstand.

Falls man die Selenphotozelle als eine mit nur einer sperrenden Schicht betrachtet und den Widerstand der Selenschicht gegenüber dem Sperrschichtwiderstand vernachlässigt, wird A durch den Kurzschlußstrom gemessen und beträgt nach Angaben von Lepeschinskaja für die gegebene Zelle $103–126 \frac{\text{Mikroampere}}{\text{Lumen}}$. Aus diesem Wert und dem Werte für N berechnet man R_0 zu $6{,}22 - 5{,}09 \cdot 10^3$ Ohm.

Direkte Messungen von Lepeschinskaja (Aufnahme einer Stromspannungscharakteristik im Dunkeln) ergaben den Wert $6{,}66 \cdot 10^3$ Ohm.

Es folgt daraus, daß die vorgeschlagene Formel (1) auch für die Selensperrschichtphotozellen gilt. Die von mir und Lukasiewitsch gegebene Ableitung dieser Formel führt zu Werten von Sperrschichtwiderständen, welche in die richtige Größenordnung fallen. Es erscheint aussichtsvoll, an Photozellen, welche gut reproduzierbare Werte liefern, umfassende Messungen auszuführen und dabei die Stromspannungscharakteristik im Dunkeln in der Nähe von $V = 0$ (Detektorcharakteristik), die äußere Charakteristik der Photozelle bei der Beleuchtung (Stromspannungskurve ohne Vorspannung), die Abhängigkeit des Photostromes von der Beleuchtung bei verschiedenen äußeren Widerständen sowie die hier behandelte Abhängigkeit durch die Grundparameter der Sperrschichtphotozelle darzustellen. Zu den Grundparametern rechne ich: den Sperrschichtwiderstand R_0 bei $V = 0$; die approximierte Durchlaßspannung V_1 und die Lichtempfindlichkeit A; R_0 und A sind pro 1 cm² anzugeben.

Zum Schluß sei mir gestattet, Fr. Lepeschinskaja-Krakau meinen verbindlichsten Dank für ihr Entgegenkommen auszusprechen.

Zusammenfassung: Es wurde gezeigt, daß bei den Selensperrschichtphotozellen die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft im Lichte V_L von der Beleuchtung L durch die Formel

$$V_L = M \frac{L}{L + MN}$$

wiedergegeben wird.

Ukrainisches Forschungsinstitut für Physik Kiew. Ukrainische Akademie der Wissenschaften.

(Eingegangen 4. November 1932.)

Über die Abhängigkeit der Trägheit der Thermometer von der Viskosität der in ihnen verwendeten Indikatorflüssigkeiten.

Von Walter Grundmann.

Gelegentlich einer Untersuchung der besonders in der Meteorologie gebräuchlichen Thermometer und ihrer Füllflüssigkeiten[1]) wurden u. a. auch Versuche über die Abhängigkeit der Angleichgeschwindigkeit von der Viskosität der in den Thermometern verwendeten Anzeigeflüssigkeiten angestellt, über deren Ergebnisse hier kurz berichtet werden soll.

In der Thermometrie handelt es sich, weitgehendster Strahlungsschutz vorausgesetzt, beim thermischen Ausgleich zwischen Meßkörper und zu messendem Medium um die Wärmeleitung. Der an der Oberfläche des Thermometers vor sich gehende Wärmeaustausch, die äußere Wärmeleitfähigkeit, ist eine Funktion einer ganzen Reihe von Einzelkomponenten, wie z. B. Größe, Form, Oberfläche und Materie des Thermometers; weiter hängt sie ab von Dichte, Wärmekapazität, kalorischer Leitfähigkeit und Bewegungsvektor des Umgebungsmediums in Relation zur Lage des Thermometers im Strömungsfeld (Ventilation).

Nach der von H. Hergesell[1]) gegebenen Ableitung auf Grund der Fourierschen Theorie der Wärmeleitung ergibt sich für das Nachhinken der vom Thermometer angegebenen Temperatur gegenüber der des umgebenden Mediums:

$$n = \varphi - U = \alpha \cdot \frac{dU}{dt}$$

(φ = Temperatur des Mediums; U = die vom Thermometer angezeigte Temperatur; α = Trägheitsbeiwert des betr. Thermometers; $\frac{dU}{dt}$ = die auf die Minute bezogene Temperaturänderung).

Die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches zwischen Thermometer und Medium wächst mit zunehmender Vergrößerung der Oberfläche O des Thermometerkörpers, mit Abnahme dessen Wärmekapazität K und mit der Steigerung der äußeren Wärmeleitfähigkeit λ. Es gilt die Beziehung:

$$\alpha = \frac{K}{\lambda \cdot O} = \frac{V \cdot s \cdot c}{\lambda \cdot O}$$

(V = Volumen; s = spez. Gewicht; c = spez. Wärme).

Aus dieser Beziehung ergibt sich, daß der in einem beliebigen Temperaturintervall für ein Thermometer bestimmte Trägheitskoeffizient als charakteristischer Wert in dem gesamten Meßbereich des Thermometers zu betrachten ist.

In Tabelle I sind die Trägheitskoeffizienten α für verschieden gefüllte Thermometer wiedergegeben. Der Berechnung von α aus den Versuchsergebnissen lag die Gleichung

$$\varphi - U = \alpha \cdot \frac{dU}{dt}$$

1) W. Grundmann, Untersuchungen zur Thermometrie unter besonderer Berücksichtigung der in der Meteorologie in Frage kommenden Temperaturbereiche; Veröffentlichungen d. Meteorologischen Observatoriums Breslau-Krietern 1932. — Untersuchungen über Unterkühlungs- und Veränderungserscheinungen an verschiedenen Thermometerflüssigkeiten; Zeitschr. f. Instrumentenkunde **6**, 363 1930. — Das Verhalten der Sixthermometer bei tiefen Temperaturen; Zeitschr. f. angew. Meteorologie **5**, 132, 1930.

1) H. Hergesell, Meteorologische Zeitschr. **14**, 433f., 1897. Vgl. auch Hartmann, Meteorolog. Zeitschr. **14**, 45, 1897; Maurer, Beitr. z. Physik d. fr. Atmosph. **1**, 55, 1911.

Tabelle I.

$v = \text{const.}$

Thermometer Nr.	Indikator	Form und Dimensionen des Thermometergefäßes	φ	α
E 2	Kreosot	Zylinder; $d = 15{,}1$ mm; $l = 24{,}5$ mm	$-\ 5{,}0^\circ$	0,62
E 2	Kreosot	Zylinder; $d = 15{,}1$ mm; $l = 24{,}5$ mm	$+\ 20{,}0^\circ$	0,59
B 4	Äthylalkohol	Stumpfer Kegel; $d_1 = 8{,}2$ mm, $d_2 = 6{,}3$ mm; $h = 18{,}8$ mm	$+\ 17{,}6^\circ$	0,51
C 5	Toluol	Stumpfer Kegel; $d_1 = 7{,}8$ mm, $d_2 = 6{,}1$ mm; $h = 20{,}5$ mm	$+\ 18{,}0^\circ$	0,41
D 2	Pentan	Stumpfer Kegel; $d_1 = 7{,}5$ mm, $d_2 = 6{,}1$ mm; $h = 15{,}8$ mm	$+\ 18{,}8^\circ$	0,55
504	Quecksilber	Kugel; $d = 10{,}3$ mm	$+\ 18{,}1^\circ$	0,48
1544	Quecksilber	Kugel; $d = 7{,}0$ mm	$+\ 18{,}5^\circ$	0,40
6 a	Amylalkohol	Zylinder; $d = 6{,}5$ mm; $l = 21{,}0$ mm	$+\ 18{,}8^\circ$	0,43

zugrunde, die durch Integration nach U und nachfolgender Logarithmierung in die Form übergeht:

$$\log (U - \varphi) = \log c_0 - \frac{t}{\alpha} \log e$$

oder

$$\log (U - \varphi) = a - \frac{1}{\alpha} \cdot 0{,}43 \cdot t.$$

Vergleicht man die in der Tabelle für das Thermometer E 2 angegebenen Trägheitskoeffizienten miteinander, so sieht man, daß diese – wenn auch anscheinend belanglos gering – voneinander abweichen. Eine Wiederholung der Versuche unter möglichster Ausschaltung aller Versuchsfehler, ergab für Thermometer E 2 die gleichen Differenzen in den Werten für α wie zuvor. Beachtet man, daß die Kanalwindtemperaturen bei den differierenden α-Werten für Thermometer Nr. 2 sehr verschieden waren ($-\ 5{,}0^\circ$ gegen $+\ 20^\circ$ C) und als Indikator das großen Viskositätsschwankungen unterliegende Kreosot wirkte[1]) (Kreosot wird vorzugsweise in den Extremthermometern Sixscher Konstruktion verwendet), so kann dieser Befund so gedeutet werden, daß für die Veränderungen der Trägheit die verschiedene Viskosität verantwortlich zu machen ist.

Zur Klärung dieser Frage der Abhängigkeit der Trägheit von der Viskosität wurden die Thermometer E 2 (mit Kreosot gefüllt) und D 2 (mit Pentan gefüllt) sowohl der Abkühlung als auch der Erwärmung bei zwei verschiedenen Kanalwindtemperaturen und immer denselben Windgeschwindigkeiten ausgesetzt und dabei die in Tabelle II aufgeführten Werte für α erhalten.

Unter Berücksichtigung, daß die Indikatoren dieser beiden Thermometer sich in bezug auf Zähigkeitsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur sehr verschieden verhalten (Kreosot starke Abhängigkeit, Pentan dagegen in diesen Temperaturbereichen praktisch keine), scheinen die Daten der Tabelle II anzuzeigen, daß tatsächlich die Viskosität auf die Angleichgeschwindigkeit der Thermometer einen entscheidenden Einfluß auszuüben vermag. Dies zeigt besonders

Tabelle II.

$v = \text{const.}$

Versuchs-Nr.	Thermometer Nr.	φ	Ua	α
1	E 2	$+ 19{,}2^0$	$+ 45{,}0^0$	0,60
2	E 2	$+ 19{,}0^0$	$- 10{,}0^0$	0,63
3	E 2	$+ 19{,}0^0$	$- 40{,}0^0$	0,69
4	E 2	$-\ 5{,}0^0$	$+ 25{,}0^0$	0,62
5	E 2	$-\ 5{,}0^0$	$- 45{,}0^0$	0,86
6	E 2	$-\ 5{,}0^0$	$- 30{,}0^0$	0,72
7	D 2	$+ 17{,}2^0$	$+ 23{,}0^0$	0,55
8	D 2	$+ 17{,}6^0$	$- 30{,}0^0$	0,53
9	D 2	$-\ 5{,}2^0$	$+ 18{,}0^0$	0,55
10	D 2	$-\ 5{,}2^0$	$- 50{,}0^0$	0,54

Ua = die vom Thermometer zu Beginn des Versuchs angezeigte Temperatur.

deutlich der Versuch Nr. 3, bei dem das Versuchsthermometer bis zur Angleichung die tieferen Temperaturen durchlaufen muß. Wahrscheinlich wirkt dabei der infolge der starken Viskositätszunahme verringerte Temperaturausgleich durch Strömung im Innern der Flüssigkeit mit.

Der erstaunlich hohe α-Wert bei Versuch 5 (Tabelle II) rührt daher, daß das Kreosot bei $-\ 45^\circ$ bereits fest war und infolgedessen die ihm durch den Luftstrom zugeführte Wärme zunächst als Schmelzwärme verbrauchte. Darauf deutet auch die Abfallszeit hin, die in dem Bereich von $-\ 45^\circ$ bis $-\ 40^\circ$ C größer war als in der nachfolgenden Temperaturpentade.

In diesem Zusammenhang seien noch Versuchsergebnisse angeführt, welche die Abhängigkeit der thermischen Trägheit von der Viskosität zu erhärten scheinen:

1) W. Grundmann, Über das Verhalten der Kreosotöle bei tiefen Temperaturen; Chemiker-Zeitung 37, 353, 1930.

An zwei mit denselben ungefärbten Kreosoten beschickten und annähernd gleichdimensionierten Stabthermometern 1 und 2 wurden, bevor sie zu irgendwelchen Temperaturmessungen benutzt waren — vor allem keinen tieferen Temperaturen (abgesehen von der Herstellung) ausgesetzt waren —, in den gleichen Temperaturintervallen (von $+10°$ bis $-10°$) und bei derselben Ventilation v Bestimmungen der Trägheit vorgenommen und dabei als Mittelwerte aus je drei Messungen die Koeffizienten α_1 und α_2 ermittelt. Darnach wurde das Thermometer 2 während Wochen der Sonnenstrahlung (dabei trat eine leichte Gelbfärbung der Anzeigeflüssigkeit ein) und häufig auf Stunden einem Kältebad von Temperaturen zwischen $-35°$ und $-10°$ C ausgesetzt, während das Thermometer 1 im Futteral bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Die nach einigen Monaten wiederholte Bestimmung der Trägheitskoeffizienten (wieder je drei Messungen) in denselben Temperaturgrenzen und bei denselben Kanalwindgeschwindigkeiten v wie ehedem, ergab:

$$\alpha_1' = \alpha_1 + 0{,}04$$

$$\alpha_2' = \alpha_2 + 0{,}09$$

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 1{,}08\,, \quad \frac{\alpha_2'}{\alpha_1'} = 1{,}12\,.$$

In beiden Fällen trat also eine Vergrößerung des Trägheitskoeffizienten mit der Zeit ein, und zwar beim Thermometer 2 eine schnellere als beim Thermometer Nr. 1. Wie a. a. O.[1] ausgeführt wurde, nimmt auch die Zähigkeit der Kreosotöle mit der Zeit zu, und zwar kann diese „Alterung" der Kreosotöle, die wohl durch Polymerisation zu erklären ist, durch Dauerbestrahlung und oftmaliges starkes Abkühlen beschleunigt werden. Diese Ergebnisse und Überlegungen hier angewandt, deuten also an, daß Viskositätserhöhungen auch Vergrößerungen der thermischen Trägheit mit sich bringen, d. h. daß $\alpha = f(\eta)$ ist. Selbst wenn man die einschränkende Annahme macht, daß die Änderung von α_1 auf α_1' auf ein bei der zweiten Versuchsreihe möglicherweise etwas kleineres v gegenüber dem der ersten Versuchsreihe zurückzuführen ist, und wenn man auch berücksichtigt, daß die Kapillaradhäsion bei den Kreosotthermometern eine gewisse Unsicherheit in sich birgt, so bleibt dennoch die beachtliche Tatsache bestehen, daß

$$(\alpha_2' - \alpha_2) > (\alpha_1' - \alpha_1)$$

ist, was nur durch die kräftigere oder beschleunigte Alterung der Indikatorflüssigkeit in Thermometer Nr. 2 gegenüber der in Thermometer Nr. 1 erklärlich wird.

Zusammenfassung.

Die Bestimmungen der thermischen Trägheit α bei Flüssigkeitsthermometern ergeben, daß außer den in dem Ausdruck

$$\alpha = \frac{V \cdot s \cdot c}{\lambda \cdot O}$$

enthaltenen Größen auch noch der in erster Linie von der Viskosität des Indikators abhängige Wärmeausgleich durch Konvektion einen Einfluß auszuüben vermag.

1) W. Grundmann, Alterungserscheinungen bei den Kreosotölen; Chemiker-Zeitung **28**, 267, 1931.

Breslau-Krietern, Meteorologisches Observatorium.

(Eingegangen 7. November 1932.)

Zum Widerstandsgesetz kleiner Kugeln in Luft.

Von G. Mönch.

Das Widerstandsgesetz für die Bewegung kleiner Kugeln in Luft wurde für die Flüssigkeitströpfchen des Zigarettenrauches, der häufig bei der Bestimmung des Elementarquantums für Übungszwecke Verwendung findet, nachgeprüft. Die Meßergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem von Knudsen und Weber aufgestellten Widerstandsgesetz unter Annahme der von Mattauch bestimmten Konstanten.

Für Kugeln, deren Radius r die Größenordnung der freien Weglänge der Gasmoleküle hat, gilt das Stokessche Gesetz nur mit einer Korrektur, die von Knudsen und Weber[1]) experimentell bestimmt wurde. Ist die reibende Kraft P, η der Reibungskoeffizient und v die Geschwindigkeit der Kugel im Gravitationsfeld, so besteht die Gleichung:

$$P = \frac{1}{B} v\,.$$

Für die Beweglichkeit B fanden Knudsen und Weber:

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r}\left[1 + \frac{l}{r}\left(A + Be^{-C\frac{r}{l}}\right)\right].$$

Die drei Konstanten A, B und C wurden von ihnen für Glaskugeln zu

$$A = 0{,}773, \quad B = 0{,}400, \quad C = 1{,}63$$

bestimmt.

Die Formel geht für den Fall, daß l/r genügend klein ist, in die von Cunningham[2]) aufgestellte Beziehung

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r}\left(1 + A\frac{l}{r}\right)$$

über.

1) M. Knudsen u. S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.

2) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 357, 1910.

Seitdem sind die drei Konstanten der Knudsen-Weberschen Korrektion von Millikan[1]) und Mattauch[2]) auch für Öltröpfchen bestimmt worden. Millikan fand:

$$A = 0{,}864, \quad B = 0{,}290, \quad C = 1{,}25$$

und Mattauch:

$$A = 0{,}898, \quad B = 0{,}312, \quad C = 2{,}37.$$

Zur Aufstellung bzw. Nachprüfung eines derartigen Widerstandsgesetzes bestimmt man im allgemeinen die Fallzeiten ein und derselben Kugel im Gravitationsfeld für verschiedene Drucke, wie S. Meyer und Gerlach[3]), Mattauch[4]) und Ehrenhaft[5]) angaben und ausführten.

Diese Art der Bestimmung erfordert einen komplizierten Versuchsaufbau. Zur Vereinfachung wurde in Anlehnung an die ursprünglich Millikanschen ε-Bestimmungen[6]) nachstehende Methode entwickelt. Sie setzt die Kenntnis der Größe des Elementarquantums voraus.

Aus den im Schwerefeld und Schwerefeld mit zusätzlichem elektrischen Feld gemessenen Geschwindigkeiten der Tröpfchen errechnet sich unter Verwendung des unkorrigierten Stokesschen Gesetzes (Radius: r_s) ein „falsches" ε_s.

Da die verschiedenen gemessenen v (Geschwindigkeit im Schwerefeld) auf verschiedener Teilchengröße beruhen und die an Stelle des Stokesschen Gesetzes tretende Beziehung (1) eine von r abhängige Korrektur besitzt, so wird sich ε_s als eine Funktion der gemessenen v-Werte ergeben und sich als solche graphisch auftragen lassen.

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r}\left[1 + \frac{l}{r}\left(A + Be^{-C\frac{r}{l}}\right)\right]. \qquad (1)$$

Andererseits läßt sich die Abhängigkeit ε_s von v unter Annahme eines Gesetzes wie (1) und Einführung des „wahren" Elementarquantums ε berechnen. Hierzu dient die leicht aufstellbare Beziehung[7]):

$$\varepsilon_s = \varepsilon\left(\frac{r_s^3}{r^3}\right). \qquad (2)$$

Sind die in (1) angenommenen Konstanten A, B und C richtig, so muß die gemessene und berechnete Abhängigkeit übereinstimmen[1]).

Die erste Methode, die sich der Druckänderung im Beobachtungsraum bedient, vermeidet die Annahme der Elementarladung und ist historisch genommen die korrektere. Die zweite erkauft mit einer heute unbestrittenen Annahme eine erhebliche Vereinfachung der Versuchsapparatur und eignet sich im wesentlichen zur Nachprüfung eines Widerstandsgesetzes.

Versuchsmaterial. Als Aufgabe drängte sich die Nachprüfung des Widerstandsgesetzes für die Flüssigkeitströpfchen auf, die bei submikroskopischer Betrachtung von Zigarettenrauch wahrgenommen werden. Gerade für diese Tröpfchen erschien der Versuch lohnend, weil Zigarettenrauch für Praktikumsversuche zur Bestimmung des Elementarquantums häufig Verwendung findet, ohne daß man nähere Angaben über das Widerstandsgesetz machen könnte. Der Zigarettenrauch vereinfacht wegen der leichten Art der Tröpfchenherstellung und ihres ionisierten Zustandes den Versuch erheblich. Es wurde also der bei den Übungen gebräuchliche Weg rückwärts beschritten, die Größe des Elementarquantums vorausgesetzt und das Widerstandsgesetz durch Vergleich mit den Millikanschen und Mattauchschen Angaben bestimmt.

Dichte der Teilchen. Als Vorarbeit wurde die Bestimmung der Dichte des Tröpfchenmaterials unternommen. Nach Wägung eines leeren, mit Wasser, mit dem Kondensat von Rauchtröpfchen aus trockener Luft und schließlich mit dem Kondensat und Wasser gefüllten Pyknometers ergab sich die Dichte zu 1,06.

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **22**, 1, 1923; (2) **21**, 271, 1923.

2) I. Mattauch, Zeitschr. f. Phys. **32**, 439, 1925.

3) E. Meyer u. W. Gerlach: Elster u. Geitel, Festschr., S. 196, 1915.

4) I. Mattauch, a. a. O.

5) F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. **33**, 673, 1932.

6) Siehe R. A. Millikan, Das Elektron, übersetzt von K. Stöckl, Braunschweig 1922.

7) Die Geschwindigkeit im Schwerefeld sei v, die Geschwindigkeit im Schwerefeld + elektrischem Feld (E) sei v'. Es bestehen die Gleichungen:

Fortsetzung von Fußnote 7):

Korrigiert		Unkorrigiert	
$v = \frac{mg}{6\pi\eta r}(1 + \cdots)$	(1)	$v = \frac{m_s g}{6\pi\eta r_s}$	(3)
$v' = \frac{\varepsilon E - mg}{6\pi\eta r}(1 + \cdots)$	(1a)	$v' = \frac{\varepsilon_s E - m_s g}{6\pi\eta r_s}$	(3a)
$m = \frac{4}{3}\pi r^3\sigma$		$m_s = \frac{4}{3}\pi r_s^3\sigma$	

(σ: Dichte der Tröpfchen). Dann folgt Gleichung (2) aus der Gleichheit von:

$$\frac{(3)}{(3) + (3a)} \quad \text{und} \quad \frac{(1)}{(1) + (1a)}.$$

1) Es ist auch leicht einzusehen, daß bei Berücksichtigung des Verhältnisses von Formel (1) und (3) Gleichung (2) übergeht in:

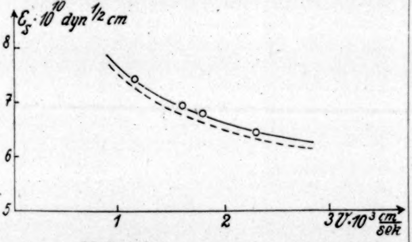
$$\varepsilon_s = \varepsilon\left[1 + \frac{l}{r}\left(A + Be^{-C\frac{r}{l}}\right)\right]^{\frac{3}{2}}.$$

Millikan benutzte ursprünglich die Beziehung:

$$\varepsilon_s = \varepsilon\left(1 + A\,\frac{l}{r_s}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Versuchsanordnung. Der eigentliche Versuch zur Nachprüfung des Widerstandsgesetzes wurde in einem Kondensator ähnlich dem von Regener[1]) benutzten durchgeführt.

Ergebnisse. Das Ergebnis der Versuche gibt die Figur wieder. Sie enthält einige mit Hilfe der beobachteten Geschwindigkeiten errechnete ε_s-Werte ($\eta = 1{,}825 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{g\,sek}^{-1}$ für 23° C). Die Meßpunkte sind Mittelwerte aus etwa 300 Einzelmessungen an Teilchen mit Geschwindigkeiten zwischen 1 und $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm/sek, die für vier Bereiche zusammengefaßt wurden. Zur Vermeidung von falschen Auslegungen wurden nur Teilchen mit höchstens dreifacher Ladung berücksichtigt. Außerdem enthält die Figur für die gleichen Versuchsbedingungen und Materialkonstanten errechnete ε_s-Werte unter Benutzung der Millikanschen und Mattauchschen Konstanten.



○○○○ = Meßpunkte, ---- = berechnet mit den Millikanschen Konstanten, —— = berechnet mit den Mattauchschen Konstanten.

Die Meßpunkte liegen auf einer Kurve, wie sie sich unter Annahme eines Gesetzes der Art (1) ergibt. Die Abhängigkeit ε_s von v wird durch die Konstanten Mattauchs besser dargestellt, als bei der fraglichen Genauigkeit der Dichte und des Reibungskoeffizienten zu erwarten ist.

Da für Rauchtröpfchen bei Atmosphärendruck ($r > 2 \cdot 10^{-5}$ cm) das zweite Glied in (1) mit der Konstanten B nur einen geringen Beitrag liefert, so kann das Widerstandsgesetz (wenn p der Druck in cm Hg · Säule, $\eta = 1{,}825 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{g\,sek}^{-1}$ ist, r in cm) in der Form:

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r}\left(1 + \frac{6{,}4 \cdot 10^{-4}}{pr}\right)$$

geschrieben werden.

Herrn cand. phys. R. Stühler danke ich für die Durchführung der Dichtebestimmung der Tröpfchen.

1) F. Regener, Physik. Zeitschr. **12**, 135, 1911.

Erlangen, Physik. Institut der Universität, Oktober 1932.

(Eingegangen 14. November 1932.)

Radioaktive Gesteinsuntersuchungen mit dem Geiger-Müllerschen Zählrohr.

Von W. Vogt.

1. Systematische Untersuchungen des Radium-Instituts über die Physik der Emanation im Erdinnern ergaben das Bedürfnis nach einer einfach und rasch arbeitenden Methode zur genauen Bestimmung geringer Radioaktivitäten von Gesteinen (Größenordnung 10^{-12} g Ra/g Gestein).

Für die genaue Messung der Radioaktivität kommen in Frage:

a) Die Emanationsmethode, bei der man die Substanz in Lösung bringt oder schmilzt, um dann die Emanation auszutreiben und elektrometrisch zu messen. Diese Methode ist grundsätzlich bis zu beliebig geringen Gehalten an radioaktivem Element anwendbar, aber meist mühsam und zeitraubend.

b) Die γ-Strahlen-Methode. Hierbei wird entweder die durch die γ-Strahlung in einem bestimmten Gasraum bewirkte Ionisation elektrometrisch gemessen, oder es werden die in diesem Raum auftretenden sekundären β-Strahlen einzeln gezählt.

Eine Grenze ist hier gesetzt durch die Unmöglichkeit, beliebig große Substanzmengen in beliebig kleinem Raum unterzubringen, ferner durch die Fremd-γ-Strahlung, die nicht von der zu messenden Substanz herrührt, beim Elektrometer außerdem durch die nicht vollkommene Isolation der Isoliermaterialien.

Durch besondere Anordnungen ist man hier bis zur Meßbarkeit von $2 \cdot 10^{-10}$ g Ra/g Gestein mit dem Elektrometer (1), von insgesamt 10^{-9} g Ra (21 mg einer Substanz, die $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ g Ra/g enthielt) mit dem Zählrohr (2) gekommen. Es lag daher nahe, die Messung von Aktivitäten der Größenordnung 10^{-12} g Ra/g mit dem Zählrohr zu versuchen, indem man die Strahlung von etwa 1000 g und vielleicht weniger solchen Gesteins auf das Rohr wirken ließ.

2. Der Vorteil des Zählrohres vor der Ionisationskammer besteht hauptsächlich in der gesteigerten Empfindlichkeit, so daß man hier schon mit einem kleinen Meßraum auskommen kann. Auch bei wenig Untersuchungsmaterial kann man daher das Rohr mit einer genügend dicken Gesteinsschicht umgeben, und man erhält so leicht günstige Bedingungen für die Größe der von dem Gestein herrührenden Strahlungsdichte, die natürlich in einem Hohlraum dieses Gesteins den höchsten Wert erreicht. Wegen der geringen Ausmaße kann man auch die bei schwacher Gesteinsstrahlung nötige starke Abschirmung der Fremdstrahlung mit geringen Bleimassen leicht erreichen.

Für die Ausmaße des Zählrohres war andererseits noch die zu erwartende Schwankung der Zahl der Impulse zu beachten; der mittlere Fehler beträgt $\varepsilon = \frac{100}{\sqrt{N}}$ Proz. (N = Gesamtzahl der beobachteten Impulse, die bei gegebener Strahlung etwa proportional der Oberfläche des Rohres und der Zeit ist).

Das zu den endgültigen Gesteinsuntersuchungen verwendete Zählrohr hatte eine Länge von 8 cm und einen inneren Durchmesser von 1,6 cm. Die Wandung bestand aus vernickeltem Messing von 1 mm Dicke. Die Innenelektrode war ein blanker Stahldraht von 0,15 mm Durchmesser. Bei einem Druck von 15—20 mm *Hg* betrug die Zählspannung etwa 1000 Volt. Über das Zählrohr wurde ein Hohlzylinder geschoben, der eine Höhe von 7 cm hatte und eine Gesteinsschicht von 2 cm Dicke faßte. Zur Füllung wurde etwa 300 g Gesteinspulver gebraucht. Das Ganze befand sich in einem Bleikasten von 10 cm Wandstärke.

Die Schaltung ist die übliche. Als Hochspannungsbatterie standen Stahl-Nickel-Akkumulatoren (1100 Volt) zur Verfügung. Das selbsttätige Zählwerk war eine umgebaute Weckeruhr. Die Unruhe war entfernt, und der Anker wurde durch einen Elektromagneten betätigt (Fig. 1).

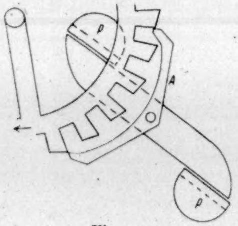


Fig. 1.

Hundert Stromstöße entsprachen einem vollen Umlauf des früheren Sekundenzeigers. Das Zählwerk sprach leicht an (eine Verstärkerröhre mit 3 mA Anodenstrom genügte) und folgte leicht bis zu 200 Impulsen pro Minute.

Es darf nicht verschwiegen werden, daß die Herstellung gut arbeitender Zählrohre nicht immer sehr einfach war. Allerdings wurden bei den Messungen auch hohe Anforderungen an die Apparatur gestellt. Besonders durften keine spontanen Ausschläge[1]) auftreten, die sich hier wie die Isolationsverluste der Ionisationskammern auswirken, denn die zu messende Strahlung betrug oft nur Bruchteile der Fremdstrahlung. Der Resteffekt (natürliche Zerstreuung) betrug unter 10 cm *Pb* 5 Impulse/min, das ist 0,13 Imp./cm² min. 1 mg *Ra* gab in einer Entfernung von 3 m 100 Imp./min, das ist 3 Imp./cm² min.

Es wurden gut arbeitende Rohre der verschiedensten Art erhalten; als Rohrmaterial wurde Messing, Nickel, Aluminium, Silber, als Draht blanker und oxydierter Stahldraht und Platindraht, als Gasfüllung getrocknete Luft, Kohlensäure und Wasserstoff verwendet. Worauf es bei einem gut arbeitenden Zählrohr ankommt, konnte nicht entschieden werden, da die nach der gleichen Art hergestellten Rohre sich hinsichtlich ihrer Lebensdauer (bis spontane Ausschläge auftraten) oft recht verschieden benahmen. Systematische Untersuchungen zu diesen Fragen sind in letzter Zeit mehrfach erschienen, z. B. von J. N. Hummel (3), W. Schulze (4), G. Medikus (5). Die Erfahrungen, die bei der vorliegenden Arbeit gesammelt wurden, decken sich meist mit den entsprechenden Ergebnissen der genannten Arbeiten. Bei fast allen Rohren konnte zunächst ein für gutes Arbeiten günstiger Druckbereich gefunden werden. Meist nahm dann im Laufe von Tagen oder Wochen die Zählspannung bei konstantem Druck langsam um etwa 50 Volt zu, bis plötzlich der Resteffekt auf das Drei- und Mehrfache stieg und bedeutendere Spannungsabhängigkeit zeigte. Die Rohre wurden dann nicht weiter verwendet.

Der für eine Zählung günstige Spannungsbereich begann etwa 20 Volt über der Einsatzspannung und erstreckte sich dann über 20 bis 30 Volt. Die Zahl der Impulse änderte sich in dieser Spanne um etwa 10 Proz. Durch symmetrische Anordnung der Messung (z. B. Eichung — Resteffekt — Hauptmessung — Resteffekt — Eichung) und Mittelwertbildung hob sich ein eventueller Gang heraus. Die tägliche Eichung erfolgte durch Vergleich mit einer „Normalbüchse", die 300 g eines Gesteinspulvers von $6{,}5 \cdot 10^{-12}$ g *Ra*/g enthielt. Zur absoluten Eichung dienten einige Gesteinsproben, deren Radiumgehalt aus Messungen nach der Emanationsmethode bekannt war.

Da das Gestein in 2 cm dicker Schicht verwendet wurde, ist noch die Absorption der γ-Strahlen im Gestein selbst zu berücksichtigen. Man kann schätzen [siehe z. B. W. A. Sokolow (1)], daß etwa 5—10 Proz. der wirksamen Strahlen absorbiert werden. Da die Gesteinsproben ziemlich gleichartig sind, wird die Absorption nur in geringen Grenzen schwanken und daher bei den Relativmessungen ohne Einfluß sein.

Das Gesteinspulver war vom Innenraum des Zählrohres durch 2 mm Messing getrennt. Um zu entscheiden, ob eine weiche (β- oder γ-)

1) Siehe z. B. J. N. Hummel (3), S. 493.

Strahlung sich bei dem Zählrohreffekt bemerkbar macht, wurde noch ein Schirm von 0,9 mm Blei hinzugefügt. Ein Unterschied war innerhalb der Fehlergrenze von wenigen Prozent nicht zu erkennen.

3. Nach mehreren Vorversuchen wurde dann mit der oben beschriebenen Anordnung eine große Reihe von Gesteinen, meist Gneise aus dem Erzgebirge, gemessen. Als Beispiel diene folgende Messung: In ununterbrochener Folge wurden Zählungen von 30–35 Minuten Dauer abwechselnd mit der Eichsubstanz (E), dem zu messenden Gestein (G) und ohne Gesteinsstrahlung (R) durchgeführt; I = Zahl der Impulse.

Zähldauer	E		G		R	
	I	I/min	I	I/min	I	I/min
31	317	10,2				
30			161	5,35		
30					125	4,16
30			180	6,00		
30					137	4,56
30			177	5,90		
35	327	9,35				
30			190	6,32		
30					136	4,53
30			181	6,03		
30					139	4,63
30			180	6,00		
31	327	10,9				
30			178	5,92		
30					137	4,57
Summe ..	971		1247		674	
Mittel....		10,01		5,93		4,49

Die Eichbüchse E enthielt insgesamt $1{,}93 \cdot 10^{-9}$ g Ra. In der Büchse G waren 325 g Gestein. So ergibt sich die Aktivität zu

$$1{,}93 \cdot \frac{G-R}{E-R} \cdot \frac{1}{325} \cdot 10^{-9} = 1{,}55 \cdot 10^{-12} \text{ g } Ra/\text{g}.$$

Der mittlere Fehler beträgt statistisch berechnet $\left(\bar{\varepsilon} = \frac{100}{\sqrt{N}} \text{ Proz.}\right)$ für E: 3,2 Proz.; für G: 2,8 Proz.; für R: 3,8 Proz. Der mittlere Fehler des Ergebnisses ist bei dieser Meßreihe von sechseinhalb Stunden 18 Proz., entsprechend $2{,}7 \cdot 10^{-13}$ g Ra/g.

Da in dem gegebenen Beispiel jede Größe mehrmals gemessen wurde, ist es möglich, den mittleren Fehler auch aus der Summe der Fehlerquadrate $\left(\bar{\varepsilon}' = \sqrt{\frac{\Sigma\,(n-\bar{n}')^2}{l\cdot(l-1)}}\right)$ zu berechnen. Man erhält dabei für E: 3,6 Proz. (drei Einzelwerte); für G: 1,6 Proz. (sieben Einzelwerte); für R: 1,8 Proz. (fünf Einzelwerte); für das Ergebnis: 11 Proz., entsprechend $1{,}6 \cdot 10^{-13}$ g Ra/g, d. h. der Fehler ist kleiner, als man es nach der Theorie erwarten soll. Diese sogenannte unternormale Streuung oder Dispersion wurde bei gelegentlichen Stichproben häufig gefunden, und es wurde daher diese Erscheinung durch größere Meßreihen während der laufenden Gesteinsuntersuchungen näher erforscht; man konnte befürchten, daß irgendein Fehler der Apparatur dafür verantwortlich zu machen sei.

Unternormale Dispersion bei radioaktiven Schwankungserscheinungen ist schon mehrfach gefunden worden, so z. B. von Rutherford und Geiger (6). Die Abweichungen blieben jedoch meist in der zu erwartenden Fehlergrenze. Auch ich kann nur das zusammengetragene Material mitteilen, ohne gesicherte Schlüsse daraus zu ziehen. Es sind insgesamt 17 Meßreihen verwertet von etwa je 600 Impulsen, die durchschnittlich auf 16 gleiche Zeitabschnitte (5′) verteilt waren. Es wurde zunächst das mittlere Fehlerquadrat $\varepsilon'^2 = \frac{\Sigma\,(n-\bar{n}')^2}{l-1}$ gebildet und davon das Quadrat des statistisch zu erwartenden Fehlers = $\bar{n}'$ = Mittelwert der Impulse/Zeitabschnitt abgezogen. Um die verschiedenen Meßreihen einigermaßen vergleichen zu können, wurde diese Größe durch den absoluten Wert des statistisch zu erwartenden mittleren Fehlers von ε^2,

$$|M_{(\varepsilon^2)}| = +\sqrt{\frac{1}{l}\,(2\bar{n}'^2 + \bar{n}')}$$

geteilt; siehe z. B. Handbuch der Experimentalphysik **15**, 782. Fig. 2 gibt die Verteilung der

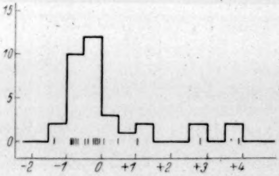


Fig. 2.

17 so gefundenen Werte. Ein negativer Wert bedeutet unternormale Dispersion. Wir erhalten statt einer gleichmäßigen Streuung um Null einen Wert der größten Häufigkeit bei etwa − 0,4. Ich beachte die Häufigkeit und nicht den Mittelwert, der hier bei + 0,13 liegt, da ein einziger Ablesefehler oder eine kurzdauernde Störung der Apparatur im Laufe einer langen Meßreihe einen Wert um mehrere Einheiten vergrößern kann. Falls man die unternormale Dispersion als gesichert ansieht und die Formeln als für diesen Fall anwendbar, so wird man nach Fehlern in der Apparatur suchen. Ein zu geringes Auflösungsvermögen kann unternormale Dispersion vortäuschen (7). Doch dieser Fehler scheidet hier aus. Ein Auflösungsvermögen von nur 1 Imp./0,4 sec, das sicher zu klein gegriffen

ist, würde erst 0,2 Proz. der Impulse ungezählt lassen. Dann kann man an gewisse Nachwirkungserscheinungen im Zählrohr denken. Doch obgleich systematisch danach gesucht wurde, konnten weder starke, kurzdauernde (die sich z. B. darin äußern müßten, daß die Impulszahl nicht proportional der Strahlungsdichte ist) noch schwache, langdauernde Störungen gefunden werden, die den Effekt hätten erklären können. Die in Fig. 2 gegebene Kurve kann zufällig sein, doch wird es wohl bei dem jetzt vorliegenden reichen Material an Untersuchungen mit dem Elektronenzählrohr bald möglich sein, diese alte Frage zu klären.

4. Zusammenfassung. Es wird eine Methode beschrieben, mit Hilfe des Geiger-Müllerschen Zählrohres die Radioaktivität von Gesteinen zu untersuchen. Der mittlere Fehler beträgt bei einer Meßreihe von sechs Stunden $2{,}5 \cdot 10^{-13}$ g Radium im g Gestein, ist also für die gewöhnlich vorkommenden Gesteine annehmbar. Die Methode hat vor der bisher allein verwendbaren Emanationsmethode den Vorteil großer Einfachheit.

Es wird ein selbsttätiges Zählwerk beschrieben, das mit geringster Verstärkung auskommt (eine Verstärkerröhre mit 3 mA Anodenstrom), und es werden einige Erfahrungen über das Arbeiten mit dem Geiger-Müllerschen Elektronenzählrohr mitgeteilt.

Die Arbeit wurde in dem Institut für Physik und Radiumkunde der Bergakademie Freiberg i. Sa. ausgeführt. Herrn Professor Dr. G. Aeckerlein danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für manche fördernde Diskussion.

Literaturverzeichnis.

1) W. A. Sokolow, Zeitschr. f. Phys. **54**, 385, 1929. Hier auch eingehende Kritik der verschiedenen Methoden.
2) H. Neufeld, Physik. Zeitschr. **30**, 494, 1929.
3) J. N. Hummel, Zeitschr. f. Phys. **76**, 483, 1932.
4) W. Schulze, Zeitschr. f. Phys. **78**, 92, 1932.
5) G. Medikus, Zeitschr. f. Phys. **74**, 350, 1932.
6) E. Rutherford u. H. Geiger, Phil. Mag. (VI) **20**, 698, 1910.
7) L. v. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung als Gegenstand wahrscheinlichkeitstheoretischer Untersuchungen, Berlin 1913, S. 44.

Anmerkung bei der Korrektur: Die unternormale Dispersion (d. h. große Gleichmäßigkeit in der zeitlichen Folge der Impulse) hat sich als eine Eigenschaft der spontanen (d. h. nicht durch Strahlung hervorgerufenen) Ausschläge ergeben, die sich also auch bei den besten Rohren noch dem Strahlungseffekt überlagerten.

(Eingegangen 14. November 1932.)

Studie über die Methodik der Ionenzählung.

Von Heinrich Th. Graziadei.

I. Einleitung: Die heute allgemein übliche Anordnung zur Zählung der kleinen (leichtbeweglichen) Ionen in der Freiluft stammt von H. Ebert. Sie besteht im wesentlichen aus einem Zylinderkondensator, dessen Außenrohr geerdet wird, während die stabförmige, in der Zylinderachse gelagerte Innenelektrode mit einem Elektrometer verbunden ist und aufgeladen wird. Wenn mit Hilfe einer Saugvorrichtung Luft von konstanter Geschwindigkeit durch den Kondensator getrieben wird, so beschreiben die im Luftstrom enthaltenen Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes annähernd Parabelbahnen, die bei entsprechender Wahl der Spannungsdifferenz zwischen Innen- und Außenelektrode für die leichtbeweglichen Ionen sämtlich noch an der Innenelektrode endigen. Dort geben die Ionen ihre Ladung ab. Aus dem in der Zeiteinheit erfolgenden Ladungsverlust des Innensystems (Innenelektrode plus Elektrometer) kann dann die Zahl der Ionen im Kubikzentimeter berechnet werden.

Die älteren Apparate waren mit einfachen Blättchenelektrometern ausgerüstet, die wegen ihrer Unempfindlichkeit unangenehm lange Aspirationszeiten (mindestens 15 Minuten) erforderlich machten. Man setzte später an ihre Stelle empfindlichere Elektrometer, wie etwa das Wulfsche Zweifadenelektrometer, die nur mehr eine Meßzeit von rund 5 Minuten benötigten, was aber für gewisse Untersuchungen immer noch unerwünscht lang ist. Einer weiteren Steigerung der Empfindlichkeit war aber damit eine Grenze gesetzt, denn zu sehr strebten die an das Elektrometer zu stellenden Anforderungen auseinander. Einerseits sollte es hochempfindlich sein, d. h. eine Spannungsänderung um Bruchteile eines Volt sollte bereits einen verhältnismäßig großen Ausschlag hervorrufen. Anderseits sollte das Elektrometer aber auch die ziemlich hohe Spannung (Größenordnung 100 Volt) vertragen, die an das Innensystem anzulegen ist.

Eine naheliegende Lösungsmöglichkeit, auf welche u. a. von H. Benndorf verwiesen wird[1]), besteht darin, daß das vom übrigen Apparat isolierte Elektrometergehäuse, nicht wie sonst geerdet wird, sondern ebenfalls annähernd auf dieselbe Spannung gebracht wird wie sie das Innensystem aufweist. Damit wäre dann der Elektrometerfaden trotzdem in seiner Nullage. In der Praxis ist aber diese Lösung wegen der damit verbundenen Unzukömmlichkeiten kaum brauchbar.

1) Vgl. H. Israël, Gerl. Beitr. **31**, 209, 1931.

Die vorher beschriebene „Entlademethode“ (so genannt wegen der während der Messung stattfindenden Entladung des Innensystems) wurde deshalb schon sehr bald von einer anderen, der sogenannten Auflademethode, verdrängt. Sie besteht darin, daß nunmehr die isolierte Außenelektrode mit Hilfe einer Batterie dauernd unter Spannung gehalten wird (Größenordnung 100 Volt), während das Innensystem geerdet wird. Kurz vor Beginn der Messung wird es enterdet und lädt sich dann durch die von den aufgefangenen Ionen herrührende Ladung langsam auf. Die dadurch hervorgerufene Spannungsänderung (Größenordnung 1 Volt) wird wieder im Elektrometer abgelesen und daraus die Ionenzahl berechnet. Daher die Bezeichnung „Auflademethode“.

Sie hat den beachtenswerten Vorteil, daß das Elektrometer nicht mehr dauernd mit einer höheren Spannung belastet ist, sondern nur die geringe Aufladung während der Aspirationszeit anzuzeigen hat. Die Verwendung hochempfindlicher Instrumente von geringer Kapazität wie des Lutz-Edelmannschen Einfadenelektrometers oder des Kolhörsterschen Einschlingenelektrometers ist damit möglich und bewirkt eine Verringerung der Meßzeit auf Bruchteile einer Minute.

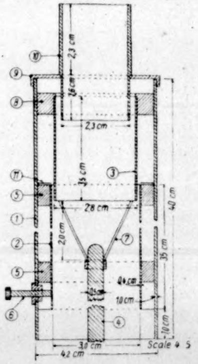
Das Vorzeichen der an die Außenelektrode gelegten Spannung richtet sich natürlich danach, ob positive oder negative Ionen gezählt werden sollen. Wird z. B. eine Zählung der positiven vorgenommen, so bekommt die Außenelektrode eine positive Spannung (etwa + 100 Volt). Dadurch wird aber im Außenraume ein elektrisches Feld hervorgerufen (und zwar nur bei der Auflademethode), das später Gegenfeld genannt wurde und welches durch seine abstoßende Wirkung die Ionen am Eintritt in das Zählrohr hindert. Die Folge davon ist, daß mit der Auflademethode unter Umständen viel weniger Ionen abgefangen werden als mit der Entlademethode bei denselben Bedingungen.

Dieser schwerwiegende Fehler der Auflademethode wurde jedoch schon frühzeitig erkannt, und W. F. G. Swann (1), dem auch sonst wertvolle Verbesserungen der Meßmethodik zu danken sind, hat bereits 1914 eine Schutzvorrichtung angegeben, die diesen Fehler ausmerzen soll. Merkwürdigerweise wurde jedoch das Verfahren von den europäischen Forschern wenig beachtet. Nur so kann es erklärt werden, daß vor nicht allzu langer Zeit Yo Itiwara (2) den von ihm erneut festgestellten Gegenfeldeffekt als etwas ganz Neues darstellt, während J. Scholz (3) den Effekt bestätigt und auch Abhilfe versucht (z. B. mit einer dem Beckerschen Kondensator nachgebildeten Anordnung).

O. H. Gish (4) hat nun in letzter Zeit den ganzen Sachverhalt historisch richtiggestellt und die Swannsche Anordnung noch einmal in allen ihren Einzelheiten beschrieben.

Ich untersuchte nun, ob diese Anordnung tatsächlich den Gegenfeldeffekt so weit beseitigt, daß die damit erhaltenen Ionenzahlen (gemeint sind die leichtbeweglichen Ionen) als praktisch richtig angesehen werden können.

Zu dieser Untersuchung wurde ein dem Ebertschen Ionenzähler nachgebildetes Aspirationsrohr verwendet, welches fallweise mit der Swannschen Schutzvorrichtung versehen wurde. Die Innenelektrode des Zylinderkondensators stand in leitender Verbindung mit dem Elektrometer (Wulfsches Zweifadeninstrument oder Kolhörstersches Einschlingeninstrument).



Die Figur[1]) zeigt den von Gish beschriebenen Ionenzähler mit der von Swann angegebenen Anordnung. Diese Form des Ionenzählers wurde auch bei den Forschungsfahrten des Schiffes „Carnegie“ 1915—1929 verwendet. Sie unterscheidet sich von der des Ebertschen Ionenzählers hauptsächlich durch die besondere Ausgestaltung des Zylinderkondensators an der Eintrittsseite der Luft.

Der Zylinderkondensator (*2*, *4*) ist von einem geerdeten Außenrohr (*1*) umgeben, welches von der Außenelektrode (*2*) durch möglichst luftdicht angepaßte Ebonitringe (*5*) isoliert ist. Das Außenrohr (*1*) trägt an seinem Ende die geerdete Kappe (*9*) mit dem Eintrittsrohr (*10*). Der Schutzzylinder (*3*) wird von drei kurzen Stützen getragen, die auch eine leitende Verbindung mit der Innenelektrode (*4*) herstellen sollen. Vom Außenrohr wird er durch einen

1) Sie ist der bereits zitierten Publikation von Gish entnommen.

Bernsteinring (*8*) isoliert. Vor allem soll der Schutzzylinder das elektrische Feld der Außenelektrode (*2*) auffangen, um ein Abtreiben der Ionen an geerdete Teile zu verhindern.

Bei der Anbringung des Schutzzylinders in unserem Ionenzähler mußte darauf Bedacht genommen werden, daß seine Innenelektrode nur eine Länge von 10 cm besitzt[1]), während die des Gishschen Ionenzählers über 30 cm lang ist und daher fast bis an die Mündung der Außenelektrode reicht. Um die elektrischen Verhältnisse übersichtlicher zu gestalten, wurde auf die Verwendung langer Stützstangen verzichtet und an ihrer Stelle eine einzige axial gelagerte Verbindungsstange verwendet. Mit ihrem einen abgefederten Ende findet sie verläßlichen und doch rasch lösbaren Kontakt an der Innenelektrode. Das andere Ende ist rechtwinklig abgebogen und am Schutzzylinder angelötet. Zwei Bernsteinringe sorgen für hochwertige Isolation und für gute Führung im Außenrohr.

Um unseren Ebertschen Ionenzähler mit der Anordnung von Swann zu versehen, brauchte nur der Schutzzylinder mit der Verbindungsstange in den Kondensator geschoben zu werden, bis zum Kontakt mit der Innenelektrode, und darauf die Kappe mit dem Eintrittsrohr vorgesetzt zu werden. (Das geerdete Außenrohr umgibt den Zylinderkondensator dauernd.)

Um einen einwandfreien Vergleich der Auflademethode nach Swann (Länge der wirksamen Innenelektrode 30 cm) und der Entlademethode (Länge der Innenelektrode 10 cm) mit unserem Apparat zu ermöglichen, wurde die kurze Innenelektrode durch eine eigene Zusteckelektrode fallweise verlängert.

Diese besteht aus einem 20 cm langen Messingstäbchen, welches an seinem Ende eine kleine Messinghülse trägt, mit deren Hilfe sie an die kurze Innenelektrode (10 cm) angesteckt werden kann. Das Stäbchen besitzt ungefähr die Stärke der Verbindungsstange und hat, wenn es angesteckt ist, genau die gleiche Länge wie diese. Die derartig verlängerte Innenelektrode der Entlademethode ist damit der bei der Swannschen Auflademethode verwendeten vollkommen gleichwertig.

Unsere Anordnung wurde nach Bedarf entweder mit dem Kolhörsterschen Einschlingenelektrometer oder mit dem Wulfschen Zweifadenelektrometer versehen. Das erstgenannte Instrument kam bei der Untersuchung der Ionenzahl in sehr kleinen Zeitintervallen (z. B. Bruchteilen einer Minute) in Verwendung (siehe Anhang). Bei allen übrigen Versuchen zog ich es vor, sowohl bei der Entlademethode wie bei der Auflademethode das Wulfsche Zweifadenelektrometer zu verwenden, trotz seiner geringen Empfindlichkeit.

Um mit diesem Instrument bei der Auflademethode dennoch Aufladungen von 0 Volt bis auf einige Volt messen zu können, wurde der bekannte Kunstgriff benutzt, an den Hilfskondensator eine Spannung von etwa 100 Volt anzulegen. Dann zeigt das Instrument auch schon bei 0 Volt die normale Spannungsempfindlichkeit.

II. Ergebnisse: Die folgenden Untersuchungen wurden während des Sommers 1932 in Leutasch bei Seefeld in Tirol (1100 m ü. d. M.) durchgeführt. Leutasch liegt in einem breiten, waldreichen Hochtale von etwa 15 km Länge. Der Beobachtungsort selbst befand sich am Rande des Tales, das hier seine größte Breite (rund 1,5 km) erreicht, in der Nähe einer kleineren Streusiedelung. Die gute Übereinstimmung der hier erzielten Meßergebnisse ist vor allem der stets gleichmäßig reinen Landluft zu danken.

Der Apparat wurde auf freiem Wiesenboden aufgestellt und war vor dem elektrischen Felde der Erde durch das weit vorspringende Dach des Wohnhauses und durch die umstehenden Nadelbäume geschützt. Tagsüber wehte bei schönem Wetter ein konstanter schwacher Wind aus Norden, der für stete Lufterneuerung sorgte. Vor dem Hause führt ein Fahrweg vorbei, der jedoch wenig benutzt wurde, so daß Störungen durch aufgewirbelten Staub fast nie vorkamen. Störungen durch Rauchentwicklung waren nur vom eigenen Hause zu befürchten, da die Nachbarhäuser in diesem Sommer unbewohnt waren. Sie wurden durch entsprechende Wahl der Meßzeit leicht vermieden.

Zum Vergleiche der Entlademethode und der Swannschen Auflademethode wurde die Ionenzahl eines Vorzeichens abwechselnd nach den beiden Methoden unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gemessen. In den folgenden Tabellen I und II werden beispielsweise die Ergebnisse der Messung mit der Entlademethode (unter Verwendung der Zusteckelektrode) und der Swannschen Auflademethode angeführt, die unmittelbar erkennen lassen, daß die Auflademethode von Swann in der Tat den Gegenfeldeffekt praktisch vollkommen beseitigt. Die Messungen wurden für zwei verschiedene Grenzbeweglichkeiten vorgenommen (0,5 und 0,07 $cm^2 sec^{-1} Volt^{-1}$). Die Tabellen zeigen, daß unter Verwendung gleichlanger wirksamer Elektroden die mit der Entlademethode und der Auflademethode erhaltenen Ionenzahlen weitgehend übereinstimmen.

1) Diese ist gewählt worden, um bei den vorliegenden Versuchsbedingungen das Abfangen der intermediären Ionen zu vermeiden. Vgl. V. F. Hess (5).

Tabelle I.

Entlademethode (Zusteckelektrode) und Auflademethode (Swann).

$V = 30$ Volt; $k \geqq 0{,}5$ cm sec^{-1} : Volt cm^{-1}.

Entlademethode (Zusteckelektrode)	Auflademethode (Swann)	Entlademethode: Auflademethode	Bemerkungen
—	746	—	6. IX. 1932 nachmittags: Schönwetter, kühl.
717	—	0,96	
—	535	(1,34)	
561	—	1,05	
—	501	1,12	
499	—	1,00	
—	488	1,02	
395	—	0,81	
—	386	1,02	
385	—	1,00	
—	452	0,85	
495	—	1,09	
—	491	—	17. IX. 1932 nachmittags: Heiter, Südströmung
690	—	(1,40)	
—	611	1,13	
653	—	1,07	
—	507	(1,29)	
		Mittel 1,01	

Tabelle II.

Entlademethode (Zusteckelektrode) und Auflademethode (Swann).

$V = 220$ Volt; $k \geqq 0{,}07$ cm sec^{-1} : Volt cm^{-1}.

Entlademethode (Zusteckelektrode)	Auflademethode (Swann)	Entlademethode: Auflademethode	Bemerkungen
—	639	—	7. IX. 1932 vormittags: Schönwetter, nahezu windstill.
682	—	1,07	
—	603	1,13	
607	—	1,01	
—	674	0,90	
611	—	0,91	
—	598	1,02	
613	—	1,02	
—	622	0,98	
610	—	0,98	
—	590	1,03	
		Mittel 1,00	

Jede der in den Tabellen angeführten Ionenzahlen stellt das Mittel aus mindestens zwei Einzelmessungen von je fünf Minuten Dauer dar. Die eingeklammerten Quotienten finden bei der Endmittelbildung keine Berücksichtigung, da sie offensichtlich nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Stets trat zu der betreffenden Zeit der Messung eine plötzliche Änderung der Ionenzahl ein, wie die gesonderte Betrachtung der ersten zwei Spalten einer Tabelle lehrt.

In allen Fällen wurde vor und nach Ausführung einer Meßreihe eine Isolationsprüfung bei abgeschlossenem Aspirationsrohr durchgeführt und das Ergebnis bei der Berechnung der Ionenzahl berücksichtigt.

Ein Umstand darf indessen nicht übersehen werden. Die Swannsche Vorrichtung erzwingt eine Verlängerung der ursprünglich vorgesehenen kurzen Innenelektrode auf das Dreifache. Dadurch wird bewirkt, daß stets ein gewisser Bruchteil von mittel- und schwerbeweglichen Ionen mitabgefangen wird, so daß die Angaben zu hoch ausfallen. Auf diese Fehlerquelle weist u. a. V. F. Hess (5) mehrfach hin. Daß sie durchaus beachtet werden muß, beweisen auch die Ergebnisse von Tabelle III und IV.

Tabelle III.

Entlademethode (Zusteckelektrode) und Entlademethode (kurze Elektrode). $V = 30$ Volt; bzw. 70 Volt; $k \geqq 0{,}5$ cm sec^{-1}: Volt cm^{-1}.

Entlademethode (Zusteckelektrode)	Entlademethode (kurze Elektrode)	Mehrergebnisse mit der Zusteckelektrode	Bemerkungen
—	411	—	2. IX. 1932 vormittags: Heiter, kühl.
500	—	+ 22%	
—	491	+ 2%	
499	—	+ 2%	
—	452	+ 10%	
490	—	+ 8%	
—	405	+ 21%	
454	—	+ 12%	
—	360	+ 26%	
445	—	+ 24%	
—	372	+ 20%	
		Mittel: + 15%	

Tabelle IV.

Entlademethode (Zusteckelektrode) und Entlademethode (kurze Elektrode) $V = 95$ Volt bzw. 220 Volt; $k \geqq 0{,}16$ cm sec^{-1}: Volt cm^{-1}.

Entlademethode (Zusteckelektrode)	Entlademethode (kurze Elektrode)	Mehrergebnisse mit der Zusteckelektrode	Bemerkungen
—	526	—	7. IX. 1932 nachmittags: Schönwetter, fast windstill.
632	—	+ 20%	
—	472	+ 34%	
608	—	+ 29%	
—	455	+ 34%	
630	—	+ 38%	
—	447	+ 41%	
650	—	+ 45%	
—	501	+ 30%	
597	—	+ 19%	
—	459	+ 30%	
621	—	+ 35%	
—	447	+ 39%	
		Mittel: + 33%	

Je nach den äußeren Bedingungen fallen die bei Verwendung der Zusteckelektrode erhaltenen Werte für die Ionenzahl im Mittel um 15 Proz. bzw. um 33 Proz. zu hoch aus gegenüber den tatsächlichen Werten, die mit der kurzen Elektrode gewonnen werden. Im ersten Falle (15 Proz.) beträgt die Grenzbeweglichkeit $k \geqq 0{,}5\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}\ Volt^{-1}}$, im zweiten Falle (33 Proz.) ist $k \geqq 0{,}16\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}\ Volt^{-1}}$.

Aus dem Ergebnis kann geschlossen werden, daß in Leutasch neben den leichtbeweglichen Ionen auch mittelschwerbewegliche Ionen ($k \geqq 0{,}01\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}\ Volt^{-1}}$ etwa) stets in nennenswerter Anzahl vorhanden waren. Je geringer die Zahl der mittelschweren Ionen ist, desto weniger kann auch die lange Elektrode das Ergebnis einer Zählung der Kleinionen fälschen.

In Stadtluft schwankt die Anzahl der mittelschweren Ionen je nach den atmosphärischen Verhältnissen etwa zwischen 0 und 1500, während sie in reiner Höhenluft in der Regel sehr klein ist. Bei einer Messung in Höhenluft muß demnach der fälschende Einfluß der langen Elektrode verhältnismäßig klein sein. Dies ist in der Tat der Fall, wie eine eigene Meßreihe lehrt, die ich auf der Hafelekarspitze (2300 m ü. d. M.), nahe der Forschungsstation von Herrn Professor Hess, ausführte. Die mittlere Zahl der intermediären Ionen, die in dankenswerter Weise Herr P. Florian Schachl gleichzeitig mittels Aitken-Kernzählungen und Vorkondensator[1]) bestimmte, betrug 80. Die Vergleichsmessung ergab, daß bei Anwendung der langen Innenelektrode die so erhaltene Ionenzahl nur um rund 8 Proz. zu hoch war gegenüber der tatsächlichen. Die Grenzbeweglichkeit betrug $0{,}5\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}\ Volt^{-1}}$.

Ähnliche Untersuchungen, die auf dem Schiff „Carnegie" während seiner Kreuzfahrt VII angestellt worden sind, ergaben, daß die Zählung der Kleinionen einerseits mit einer langen, anderseits mit einer kurzen Innenelektrode zu Ergebnissen führte, die praktisch kaum voneinander verschieden waren (4). Es ist dies wohl erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Luft über dem Meere meist sehr rein ist. Der mittlere Gehalt an Kondensationskernen ist etwa 1000 (6), und die Zahl der intermediären Ionen ist sicher sehr klein, da der mittlere absolute Feuchtigkeitsgehalt der Meeresluft groß ist.

W. J. Baranow und E. S. Stschepotjewa (7), welche ihre Beobachtungen auf dem Festlande anstellten, fanden, daß jene Werte, die unter Verwendung einer langen Innenelektrode gewonnen wurden, je nach dem Meßorte und den atmosphärischen Verhältnissen um 1,5 Proz. bis 78 Proz. gegenüber den wirklich vorhandenen zu hoch ausfielen. Dieses Ergebnis stimmt auch mit jenem, welches in Leutasch erhalten wurde, besser überein.

Aus der Zusammenfassung der Ergebnisse folgt, daß die Auflademethode in ihrer Verbesserung durch Swann dem störenden Gegenfeldeffekt nicht mehr unterworfen ist und daher der Entlademethode unter denselben experimentellen Bedingungen (vor allem bei gleicher Länge der Innenelektrode) vollkommen gleichwertig ist. Gleichwohl stellt sie keine unter allen Umständen einwandfreie Lösung dar. Die Swannsche Auflademethode dürfte wohl bei Messungen auf dem Meere, wofür sie vor allem bestimmt ist, durchaus richtige Ergebnisse liefern. Bei Verwendung auf dem Festlande aber können die erhaltenen Ionenzahlen ihrem Absolutwerte nach zu hoch ausfallen, und zwar um einen stark wechselnden Betrag, der vor allem von der Zahl der gerade vorhandenen intermediären Ionen abhängt. Um mit Sicherheit nur die Ionen eines bestimmten Beweglichkeitsbereiches abzufangen, muß wohl nach wie vor zur Entlademethode gegriffen werden, welche dieser Forderung ohne weiteres Genüge zu leisten vermag (z. B. durch eine kurze Elektrode).

Anhang.

Untersuchung über die von P. A. Sheppard gefundenen periodischen Schwankungen des Ionengehaltes der Luft.

Anläßlich der Messung des Ionisationszustandes der atmosphärischen Luft beobachtete P. A. Sheppard (8) eigenartige Schwankungen des Ionengehaltes. Er verwendete drei senkrecht übereinander angebrachte Zylinderkondensatoren, deren Innenelektroden je mit einem Dolezalek-Elektrometer verbunden waren. Zur Messung wurde die Aufladeschaltung benützt. Die Größe der so erhaltenen Ionisationsströme wurde auf photographischem Wege fortlaufend aufgezeichnet.

Seine Stromkurven zeigten keinen konstanten Verlauf, sondern bestanden in der Hauptsache aus aufeinanderfolgenden Stromstößen, die gleichzeitig bei allen drei Apparaten erhalten wurden. Sheppard berichtet, daß etwa fünfmal in der Minute solche Stöße auftraten, von denen jeder durchschnittlich $5 \cdot 10^6$ Ionen entsprach. Anschließend entwickelt er, wie im Hinblick auf diese Ergebnisse unsere heutige Anschauung über die Ionisation der Luft abgeändert werden müßte.

Wegen der Wichtigkeit dieser Frage wurde nun eine Wiederholung seiner Versuche durchgeführt.

1) Vgl. C. O'Brolchain, Gerl. Beitr. z. Geoph., 38. Bd. (im Druck).

Hierzu wurde unser Ebertscher Ionenzähler in Verbindung mit einem Kolhörsterschen Einschlingenelektrometer in Anwendung gebracht und die Ionenzahl mit der Aufladeschaltung nach Swann gemessen.

Die Voltempfindlichkeit des Elektrometers betrug im Mittel 40 partes/Volt und war so gewählt, daß sowohl die erwarteten Schwankungen sich noch deutlich zeigen mußten, als auch einwandfreies Arbeiten gewährleistet schien. Bei dieser Empfindlichkeit und einer Gesamtkapazität von etwa 29 cm mußte der Elektrometerfaden bei Aufnahme von je $5 \cdot 10^6$ Ionen (eines Stoßes) genau 1 pars durchlaufen. Sollte die Ionenablagerung also wirklich stoßweise erfolgen, so mußte sich der Faden etwa alle zwölf Sekunden ruckweise um durchschnittlich 1 pars weiterbewegen, während er sich in der Zwischenzeit, wo ja weniger Ionen aufgefangen werden sollten, langsamer und gleichmäßig bewegen sollte.

Eine Reihe von Versuchen wurde so im Laboratorium in der Nähe der geöffneten Fenster (etwa 3 m über dem Erdboden) ausgeführt. Vor den Fenstern des Laboratoriums befindet sich ein geräumiges, größtenteils mit Rasen bedecktes Grundstück von etwa 1000 m² Bodenfläche. In keinem Falle konnte ein ruckweises Wandern des Fadens beobachtet werden. Stets durchlief er gleichmäßig das Gesichtsfeld. Es wurde vermutet, daß die Aufstellung des Apparates in einem Zimmer dem Nachweis des Effektes hinderlich sein könnte. Daher wurde ein allseitig freier Meßort im rasenbedeckten Hof des Instituts gewählt und die Versuche dort wiederholt, ohne jedoch ein greifbares Ergebnis zu erzielen.

Während des Sommers 1932 wurden die Versuche in Leutasch bei Seefeld unter sehr günstigen äußeren Bedingungen (staubfreie Lage, Wiesenboden, gleichmäßiges sommerliches Wetter) fortgeführt, aber auch hier war kaum eine Spur von diesen Schwankungen zu bemerken. Bezüglich der Lage des Meßortes kann wohl auf die Ausführungen auf S. 84 verwiesen werden.

Jede Meßreihe dauerte etwa 6–7 Minuten, wobei alle 15–20 Sekunden die Fadenstellung abgelesen und daraus die Ionenzahl berechnet wurde. Um das ganze Gesichtsfeld auszunützen, wurde dem Faden zu Beginn eine Hilfsspannung von etwa 0,7 Volt erteilt, und zwar dem Vorzeichen nach entgegengesetzt zur nachfolgenden Aufladung. Begann er z. B. seine Wanderung bei + 30 partes, so wurde die letzte Ablesung bei — 30 partes vollzogen, um symmetrische Verhältnisse zu erhalten und den Isolator des Elektrometersystems möglichst gleichmäßig zu belasten.

Im folgenden werden als Beispiel zwei Beobachtungsreihen von normalem Typus zum Beleg herausgegriffen und näher erörtert.

Partes	Zeit	Zahl	Unterschied	Bemerkungen
− 27	0,00·0	—	—	
− 23	22·4	+ 638	—	
− 19	45·6	+ 615	23	
− 15	1,10·8	+ 566	51	
− 11	37·0	+ 546	20	
− 8	55·2	+ 589	43	
− 4	2,21·6	+ 531	58	
0	49·0	+ 521	10	
+ 3	3,10·8	+ 492	29	
+ 6	31·2	+ 524	32	
+ 9	50·6	+ 552	28	
+ 12	4,11·0	+ 525	27	
+ 16	36·2	+ 567	42	
+ 21	5,11·4	+ 508	59	
+ 25	37·6	+ 545	37	17. VIII. 1932
+ 29	6,03·0	+ 567	22	nachmittags:
+ 28	0,00·0	—	—	Sommerliches
+ 25	19·8	− 541	—	Schönwetter,
+ 19	1,01·0	− 520	21	wolkenlos.
+ 16	22·6	− 496	24	
+ 13	43·0	− 525	29	
+ 10	2,01·6	− 576	51	
+ 7	20·8	− 558	18	
+ 4	42·2	− 501	57	
0	3,09·0	− 533	32	
− 3	26·6	− 609	76	
− 7	49·0	− 636	27	
− 10	4,08·0	− 564	72	
− 13	27·4	− 552	12	
− 17	54·0	− 537	15	
− 21	5,18·4	− 585	48	
− 25	44·0	− 558	27	
− 29	6,10·4	− 541	17	

Die angegebenen Zeiten bedeuten Minuten, Sekunden und Bruchteile von Sekunden. Die Genauigkeit der Ionenzahlen beträgt rund ± 30 Ionen, so daß Unterschiede von 60 Ionen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zahlen allein durch Ablesefehler erklärt werden können. Diese Spanne wird aber bei den obigen Zahlen überhaupt nur zweimal überschritten. Eine bestimmte größere regelmäßige Schwankung kann aus diesen und ähnlichen Reihen wohl nicht herausgelesen werden. Oftmalige Beobachtung der Wanderungsgeschwindigkeit des Fadens ließ diese nahezu vollkommen gleichmäßig und stetig erscheinen. An den Schwankungen, wie sie diese Reihen zeigen, dürften zum Großteil die unvermeidlichen Fehler der Zeitablesungen schuld sein, wenngleich es durchaus nicht unwahrscheinlich ist, daß die Ionenzahl tatsächlich kleinere Schwankungen zeigt.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. V. F. Hess für seine Anleitung und seine stets unverminderte Anteilnahme an der vorliegenden Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung: Es wurde die Brauchbarkeit einer von W. F. G. Swann angegebenen Vorrichtung zur Beseitigung des Gegenfeldes

überprüft, welches bei Anwendung der Auflademethode an der Eintrittsstelle des Luftstromes auftritt, mit dem Ergebnis, daß die derart verbesserte Auflademethode unter denselben experimentellen Bedingungen (vor allem bei gleicher Länge der Innenelektrode) der Entlademethode tatsächlich gleichwertig ist. Die verhältnismäßig lange Innenelektrode der Swannschen Methode bewirkt jedoch, daß gegebenenfalls auch intermediäre Ionen in wesentlicher Anzahl mitabgefangen werden, so daß die erhaltenen Ionenzahlen ihrem Absolutwerte nach zu hoch ausfallen können (bei den untersuchten Verhältnissen bis zu 33 Proz.).

Eine anschließende Untersuchung galt den von P. A. Sheppard festgestellten periodischen Schwankungen des Ionengehaltes der Luft. Ihre Existenz konnte nicht bestätigt werden.

Literaturverzeichnis.

1) W. F. G. Swann, Terr. Magn. **19**, 171, 1914; desgl. Researches, Dep. Terr. Magn., Carnegie Inst. Wash., Publ. 175; **3**, 386, 1917.
2) Yo Itiwara, Physik. Zeitschr. **32**, 97, 1931.
3) J. Scholz, Gerl. Beitr. **29**, 226, 1931; desgl. Physik. Zeitschr. **32**, 130, 1931.
4) O. H. Gish, Gerl. Beitr. **35**, 1, 1932.
5) V. F. Hess, Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre und ihre Ursachen, Vieweg, 1926, S. 35; desgl. Wien. Sitz.-Ber. (IIa) **136**, 631, 1927.
6) A. Wigand, Ann. d. Hydrogr. **58**, 212, 1930.
7) W. J. Baranow u. E. S. Stschepotjewa, Physik. Zeitsch. **29**, 741, 1928; desgl. G. R. Wait, Terr. Magn. **34**, 84, 1929.
8) P. A. Sheppard, Nature **129**, 169, 1932.

Institut für Strahlenforschung an der Universität Innsbruck, im November 1932.

(Eingegangen 18. November 1932.)

Über die Verwendbarkeit der Resonanzmethode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten wässeriger Elektrolytlösungen.

Von M. Ježewski.

1. Es ist bekannt, daß zwischen den Meßergebnissen von Dielektrizitätskonstanten (*DK*) verdünnter Elektrolytlösungen so große Diskrepanzen bestehen, daß auf Grund bisheriger Untersuchungen man nicht einmal sagen kann, ob *DK* verdünnter Elektrolyten kleiner oder größer als die des Wassers ist. Schwierigkeiten diesbezüglicher Messungen rühren von dem Umstande her, daß die Leitfähigkeit des Körpers im Meßkondensator einen Einfluß auf die Ergebnisse von Kapazitätsmessungen ausübt. Ein mit leitender Flüssigkeit gefüllter Kondensator ist einem solchen mit induktionsfreiem Nebenschluß gleichwertig. Offenbar muß man in diesem Fall einen Wechselstrom verwenden. Der Wechselstrom fließt zum Teil durch die Kapazität, zum Teil aber durch den Widerstand, und es ist sehr schwierig, den Kapazitätswiderstand von dem Ohmschen Widerstand zu trennen.

Es werden mehrere Methoden zur Kapazitätsbestimmung leitender Kondensatoren verwendet. Am häufigsten werden die Meßbrücke und die Resonanzmethode gebraucht. Fast alle Methoden wurden einer Kritik unterworfen. Am schärfsten wurde die Resonanzmethode kritisiert[1]). Hellmann und Zahn sind in ihrer Kritik zu dem Schluß gekommen, daß der Resonanzmethode ,,für die Untersuchung einigermaßen leitender Substanzen so bedeutende prinzipielle Mängel anhaften, daß man auch bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln nur ziemlich rohe Werte von ihr erwarten kann"[2]). Ich bin aber der entgegengesetzten Meinung und behaupte, daß die Resonanzmethode für die *DK*-Messungen leitender Flüssigkeiten mit Strom von der Frequenz 10^6–10^7 sehr gut geeignet ist. Dies geht vor allem aus der Tatsache hervor, daß die Resonanzmethode verhältnismäßig einfach ist und man leicht alle hier hervortretenden Fehlerquellen erkennen kann. Das ist klar zu ersehen, wenn man die Resonanzmethode z. B. mit der Brückenmethode vergleicht. In der Resonanzmethode haben wir drei lose gekoppelte Stromkreise, in der Brückenmethode dagegen mindestens vier fest gekoppelte Kreise. In vervollkommneten Methoden, wie z. B. bei Skancke und Schreiner[3]) sehen wir viele Stromkreise. Skancke und Schreiner schreiben, daß sie bei einer unsymmetrischen Brücke 5 aufeinander induzierend einwirkende Stromkreise berücksichtigen müßten, aber in der Tat sehen wir in Fig. 1 ihrer Arbeit mindestens 12 festgekoppelte und aufeinander einwirkende Stromkreise. Jeder Kreis besteht aus Ohmschem, kapazitivem und induktivem Widerstand, die einzelnen Stromzweige wirken magnetisch und elektrisch aufeinander, Wechselströme fließen auch zwischen Stromzweigen und Erde. Die Angelegenheiten sind so kompliziert und unübersichtlich, daß man sehr schwer sagen kann, ob schon alle Fehlerquellen ausgeschaltet worden sind. Skancke und Schreiner erhielten bei kleinen Änderungen in dem Bau der Brücke ganz verschiedene Meßergebnisse. Die Herren stellen

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Physik. Zeitschr. **27**, 636, 1926; Ann. d. Phys. **86**, 687, 1928.
2) l. c., S. 710.
3) R. Skancke u. E. Schreiner, Physik. Zeitschr. **28**, 597, 1927.

die Meßresultate in Kurven dar und schreiben: „Kurve I wurde mit einem großen Kupferbügel (Flächeninhalt etwa 3 cm^2), Kurve II mit einem kleineren Bügel und die Kurve III ohne Bügel aufgenommen". Wie man aus diesen Kurven sehen kann, bedingt ein mehr oder minder kleines Drahtstückchen eine kleinere oder größere Abnahme oder sogar eine Zunahme der *DK* der Elektrolytlösungen mit zunehmender Konzentration. Ich werde von der Prüfung der Rechnungen von Skancke und Schreiner und ihren vereinfachenden Annahmen Abstand nehmen, möchte aber nur bemerken, daß es mir unzulässig erscheint, den Meßergebnissen, welche von den nebensächlichen, zufälligen Umständen, wie z. B. Länge oder Gestalt stromführender Drähte abhängen, allzu großen Wert beizumessen.

Ich möchte nun nachweisen, daß die Resonanzmethode, wenn sie in richtiger Weise gebraucht wird, Meßergebnisse ganz unabhängig von der Gestalt, Größe, Dämpfung und Kopplung der Stromkreise und der Leitfähigkeit der untersuchten Substanzen geben kann. Wie schon erwähnt, ist die Methode so einfach, daß leicht alle Fehlerquellen zu erkennen sind. Diesem Umstand kann man eben zuschreiben, daß diese Methode wie keine andere einer gründlichen Kritik unterworfen worden ist.

Ich werde im folgenden die experimentelle Untersuchung verschiedener Fehlerursachen und die Mittel, sie zu beseitigen, beschreiben.

2. Wie bekannt, besteht die Apparatur der Resonanzmethode aus drei aufeinander wirkenden Stromkreisen: einem Strahlkreis (Sender), einem Resonanz- oder Meßkreis und einem Detektor- oder Indikatorkreis, in welchen ein Meßinstrument eingeschaltet ist. Im Resonanzkreis befindet sich ein veränderlicher Kondensator. Mit dessen Hilfe wird der Meßkreis zur Resonanz mit dem Erregerkreis abgestimmt. Dann schalten wir parallel zum veränderlichen Kondensator einen Kondensator von unbekannter Kapazität und bringen nochmals den Kreis zur Resonanz. Die Differenz zwischen den Kapazitäten des veränderlichen Kondensators in beiden Fällen gibt die gesuchte Kapazität. Wenn der gemessene Kondensator mit einem sehr guten Isolator gefüllt ist, so ist die Resonanzkurve in beiden Fällen von gleicher Höhe. Die Resonanzmethode ist dann eine Substitutionsmethode und gibt einwandfreie Ergebnisse. Wenn aber der Kondensator mit leitender Flüssigkeit gefüllt wird, fällt die Resonanzkurve ab, nimmt die Intensität des Stromes im Resonanz- und Detektorkreis ab, ändert sich die Kopplung zwischen den Kreisen und ihre gegenseitigen Wirkungen. Es entsteht dann die Frage, ob der Resonanzpunkt derselben Kapazität des Kreises wie vorher entspricht. Das Experiment antwortet, daß dies nicht der Fall ist. Die Ursachen dieser Erscheinung sind verschieden. Eine Ursache liegt, wie Hellmann und Zahn gezeigt haben[1]) in der Anwesenheit des Detektorkreises. Der Erregerkreis kann nämlich unmittelbar auf den Detektorkreis einwirken. Der in solcher Weise erregte Strom hat mit dem vom Resonanzkreis induzierenden Strom eine Phasendifferenz, die von der Kapazität des Resonanzkreises abhängig ist. Dies ruft eine Verzerrung der Resonanzkurve hervor, wobei diese Verzerrung im Falle eines leitenden Kondensators eine andere ist als im Falle eines nichtleitenden Kondensators. Infolgedessen verschiebt sich der Resonanzpunkt, die Verschiebung ist aber in beiden Fällen verschieden. Ich habe festgestellt, daß man wirklich die Verzerrung der Resonanzkurve erhalten kann, nämlich wenn im Detektorkreis eine Spule mit verhältnismäßig vielen Windungen gebraucht wird. Je näher der Detektorkreis der Resonanz mit dem Erregerkreis ist, desto größer ist die Verzerrung der Resonanzkurve. Die Verzerrung kann man durch Verwendung einer Spule mit entsprechend wenigen Windungen beseitigen. Ich habe bei einer Frequenz von $4 \cdot 10^6$ sec^{-1} und bei Anwendung einer Spule aus acht Windungen von 5 cm Durchmesser eine vollkommen symmetrische Resonanzkurve erhalten. In dieser Hinsicht ist es vorteilhaft, einen Sender zu benutzen, der mit der Entfernung stark abnehmendem Felde strahlt, der also eine Strahlspule von kleinem Durchmesser hat. In meiner Anordnung hat die strahlende Spule einen solchen von 5 cm.

Ob der Erregerkreis unmittelbar auf den Detektorkreis wirkt oder nicht, kann leicht festgestellt werden. Man schaltet abwechselnd den Sender ein und aus und beobachtet sodann bei verstimmtem, oder besser bei unterbrochenem Resonanzkreis das Galvanometer im Detektorkreis. Ein Ausschlag des Galvanometers ist ein Zeichen für eine unmittelbare Wirkung des Erregerkreises auf den Detektorkreis. Solche Beobachtungen zeigen, daß immer eine schwache Wirkung existiert (z. B. bei einem Galvanometerausschlag = 100 Skalenteilen bei Resonanz, $^1/_2$ oder $^1/_4$ Skalenteile bei Dissonanz), was natürlich unerwünscht ist. Ein einfaches Mittel läßt aber diese Wirkung gänzlich beseitigen. Zu diesem Zweck muß man zwischen Resonanz- und Detektorkreis eine andere Art der Kopplung als zwischen Erreger- und Resonanzkreis verwenden. Wenn die beiden letzten magnetisch gekoppelt sind, kann man die zwei ersten kapazitiv oder galvanisch koppeln. Ich verwendete die

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. **86**, 687, 1928.

galvanische Kopplung. Der Resonanz- und Detektorkreis in meiner Apparatur haben also die in Fig. 1 dargestellte Anordnung. Der Resonanzkreis besteht aus 5 mm starkem Kupferdraht. Die Spule A hat fünf Windungen von $12^1/_2$ cm Durchmesser. Die beiden Enden des Resonanzkreises sind mit den Belegungen eines Drehkondensators von Spindler & Hoyer verbunden. Die Kapazität wurde mittels einer Skala

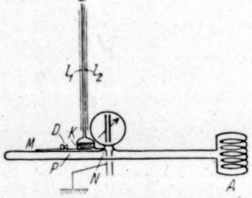


Fig. 1.

von 100 cm Durchmesser und Fernrohr abgelesen. Eine Belegung des Kondensators ist geerdet. In zwei in Fig. 1 mit den Buchstaben M und N bezeichneten Punkten des Resonanzkreises sind zwei starke Messingdrähte angelötet. Sie verlaufen in einer Entfernung von 2–3 mm von dem Drahte MPN. Zwischen ihren Enden ist ein Kristalldetektor D und ein Blockkondensator K von 8000 cm Kapazität eingeschaltet. Zwei Drähte l_1, l_2 in einer geerdeten Metallhülle führen von den Belegungen des Blockkondensators zum Saitengalvanometer S.

Bei der hier beschriebenen Anordnung kann man keine Spur einer Wirkung des Erregerkreises auf den Detektorkreis wahrnehmen, selbst bei möglichst fester Kopplung der Kreise (Entfernung der Empfang- von der Sendespule 8–10 cm).

3. Man könnte Einwand dagegen erheben, daß der Detektorkreis einen Teil der Energie des Resonanzkreises entnimmt und deshalb die Resonanzkurve verzerrt werden könnte. Es kann aber leicht abgeschätzt werden, welches Intensitätsverhältnis vom Detektorstrom zum Strom im Resonanzkreis auftreten kann. Wenn man in Betracht zieht, daß der Draht MPN von 37 cm Länge und von 5 mm Durchmesser ist, und der Detektorkreis einen Widerstand von ca. 3000 Ohm hat, errechnet man, daß der Strom im Detektorkreis ungefähr der 10^{-7}te Teil des Stromes im Resonanzkreis ist. Das kann natürlich keine merkliche Verzerrung der Resonanzkurve hervorrufen.

4. Von **Hellmann** und **Zahn** wurde hervorgehoben, daß die Rückwirkung des Resonanzkreises auf den Erregerkreis eine Längenänderung der gestrahlten Welle zur Folge haben könnte[1]). Um das möglichst sorgfältig zu prüfen, habe ich folgende Anordnung verwandt: in einer Entfernung von ca. $4^1/_2$ m von dem Erregerkreis ist ein kleiner, schwach strahlender Röhrensender gestellt worden. Ein Zwischenkreis von zwei kleinen in Reihe geschalteten Spulen, Detektor und Fernhörer wurde mit diesem Sender und mit dem Erregerkreis gekoppelt. Die beiden Sender wurden so abgestimmt, daß im Zwischenkreis Schwebungen entstanden. Man konnte bei Abstimmung des Resonanzkreises einen Schwebungston vermittels des Fernhörers beobachten. Eine Änderung der Tonhöhe ist ein Zeichen, daß die Stromfrequenz im Erregerkreise sich ändert. Mit Hilfe dieser sehr empfindlichen Anordnung habe ich feststellen können, daß eine Rückwirkung des Resonanzkreises auf den Erregerkreis wirklich auftritt. Je näher der Resonanzkreis der Resonanz gebracht wird, desto mehr ändert sich die Tonhöhe im Fernhörer. Die Frequenzänderung kommt auch dann vor, wenn die Kopplung sehr lose ist. Versuche haben gezeigt, daß die Rückwirkung von dem Senderbau abhängt. In einigen Fällen habe ich Frequenzzunahme, in anderen aber Frequenzabnahme festgestellt. In allen weiteren Versuchen und Messungen habe ich zwei Sender benutzt. Die Schaltungen sind in den Fig. 2 und 3 dargestellt. (Sender I resp. Sender II.)

Sender I erfährt wegen Rückwirkung des Resonanzkreises eine Frequenzabnahme, dagegen Sender II eine Frequenzzunahme. Infolge der Frequenzänderung wird die Resonanzkurve verzerrt, sie neigt sich nach links oder nach rechts.

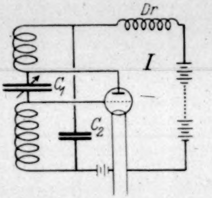


Fig. 2. $C_2 = 10000$ cm; Dr = Drosselspule von 80 Windungen.

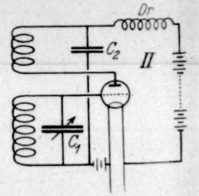


Fig. 3. $C_2 = 10000$ cm; Dr = Drosselspule von 80 Windungen.

Die Rückwirkung und Verschiebung des Resonanzpunktes ist kleiner, wenn die Resonanzkurve infolge der Leitfähigkeit der Flüssigkeit im Meßkondensator flach ist. Um den davon herrührenden Fehler zu beseitigen, habe ich den Sender mit einer Einrichtung versehen, die es

1) H. **Hellmann** und H. **Zahn**, Physik. Zeitschr. **27**, 637, 1926.

gestattet, die Frequenz des Stromes im Erregerkreis während des Abstimmens des Resonanzkreises zu ändern. Der Beobachter, der den Ausschlag des Saitengalvanometers abliest, kann gleichzeitig die Tonhöhe des Schwebungstones mit dem Ton einer Galtonpfeife vergleichen und mittels entsprechender Vorrichtung die Kapazität im Erregerkreis so ändern, daß die Frequenz konstant bleibt. Fig. 4 stellt eine wegen der

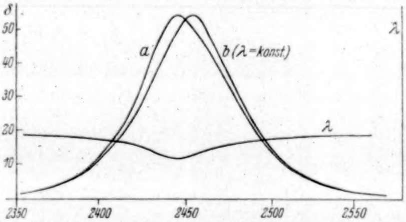


Fig. 4. λ — gestrahlte Wellenlänge.

Rückwirkung des Resonanzkreises verzerrte Resonanzkurve (*a*) und dieselbe Kurve bei konstanter Frequenz dar (*b*).

Die entsprechenden Versuche haben gezeigt, daß die Amplitude der Schwingungen im Erregerkreis während des Abstimmens des Resonanzkreises sich so wenig ändert, daß hierbei kein merkbarer Fehler entsteht.

5. Hellmann und Zahn haben auch hervorgehoben, daß das Einschalten eines induktionsfreien Widerstandes parallel zum Kondensator im Resonanzkreis, auch bei konstanter Frequenz des Erregerkreises eine Verschiebung des Resonanzpunktes in der Richtung der zunehmenden Kapazität bedingt[1]). Bei den *DK*-Messungen leitender Flüssigkeiten bekommen wir daher eine Abnahme der Kapazität, also auch der *DK*.

Ich habe schon in einer im Jahre 1922 publizierten Arbeit[2]) diese Tatsache festgestellt und die Größe der Verschiebung ausgerechnet. Die Formel

$$C_{\mathrm{res}} = \frac{1}{\omega_0^2 L}\left(1 + \frac{2R}{W} + \frac{\omega_0^2 L^2}{W^2} + \frac{R^2}{W^2}\right)$$

von Hellmann und Zahn ist mit der Formel auf Seite 296 meiner Arbeit identisch. Es ist dies aber nur eine angenäherte Formel. In einer weiteren Arbeit[3]) habe ich die Bedingung der Resonanz im Kreise mit zum Kondensator parallelem Widerstand untersucht und eine genaue Formel (12) hergeleitet, die mit der in der

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. **86**, 692, 1928.
2) M. Ježewski, Le Journ. de Phys. et le Radium. (6) **3**, 293, 1922.
3) M. Ježewski, Zeitschr. f. Phys. **43**, 442, 1927.

Fußnote auf S. 692 in der Arbeit von Hellmann und Zahn gegebenen Formel übereinstimmt (dort habe ich auch betont, daß die Formeln, die vorher von Walden, Ulich und Werner und auch von Lattey hergeleitet wurden, fehlerhaft sind).

Lattey und Davies bemühten sich, die hier besprochene Fehlerquelle in solcher Weise zu beseitigen, daß sie den Resonanzkreis auf Resonanz der Spannung und nicht des Stromes einstellten. Man kann ausrechnen, daß der Resonanzspannungspunkt von der Größe des zum Kondensator parallel geschalteten Widerstandes unabhängig ist[1]). Das Verfahren von Lattey und Davies ist fehlerfrei, aber nach meiner Meinung unbequem. Ein Spannungsmeßinstrument zum Kondensator parallel geschaltet vergrößert die Dämpfung des Resonanzkreises, daher ist die Einstellung auf Resonanz immer unsicher, weil die Resonanzkurve in der Nähe des Resonanzpunktes flach ist. Ich habe in meinen Arbeiten mit der Resonanzmethode ein anderes Verfahren angewendet. Ich habe nämlich eine von mir vorher nachgewiesene Eigenschaft der Resonanzkurve ausgenützt[2]), und zwar daß die Mittelpunkte der zur Kapazitätsachse parallelen Sehnen der Resonanzkurven, die in derselben Höhe liegen, immer derselben Kapazität entsprechen, ohne Rücksicht auf den zum Kondensator parallel geschalteten Widerstand. Mein Verfahren ist also folgendes: man stellt den Kondensator im Resonanzkreis auf die Kapazitäten C_1 und C_2, beiderseits des Kurvenmaximums ein, bei welchen die Ausschläge des Galvanometers im Detektorkreis gleich sind. Dann schaltet man den Meßkondensator ein und stellt den veränderlichen Kondensator auf die Kapazitäten C_3 und C_4 ein, bei welchen die Ausschläge des Galvanometers mit denjenigen bei C_1 und C_2 gleich sind. Die Differenz

$$\frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_3 + C_4}{2}$$

gibt die gemessene Kapazität.

Dieses Verfahren stützt sich auf die Eigenschaft der Resonanzkurve, die aus der Gleichung der erzwungenen Schwingungen hergeleitet wird. Diese Gleichung wird aber bei vereinfachenden Annahmen erhalten. Insbesondere nimmt man immer an, daß im Kreise eine periodische elektro-

1) R. T. Lattey and W. G. Davies, Phil. Mag. (7) **12**, 1111, 1931. Ich möchte auch bemerken, daß die Rechnung von Lattey und Davies mit meinen drei Jahre früheren Rechnungen identisch sind (Zeitschr. f. Phys. **48**, 123, 1928). Damals habe ich festgestellt, daß die Kapazität bei der Spannungsresonanz von der Größe des parallel geschalteten Widerstands unabhängig ist (Formel 5).
2) M. Ježewski, Journ. de Phys. et le Radium (6) **3**, 293, 1922; Zeitschr. f. Phys. **43**, 448, 1927.

motorische Kraft $E \sin \omega t$ wirkt. Die Anwesenheit des Erregerkreises und die Kopplung zwischen den Kreisen läßt man außer acht. Die theoretische Kurve ist in höheren Teilen in bezug auf eine durch das Maximum gehende Gerade fast vollkommen symmetrisch. In niedrigen Teilen aber sind die Mittelpunkte der horizontalen Sehnen theoretisch nach zunehmender Kapazität etwas verschoben. Die sehr sorgfältigen Aufnahmen der Resonanzkurven, die von mir bei konstanter Frequenz des Erregerstromes ausgeführt wurden, haben nachgewiesen, daß in höheren Teilen die Resonanzkurve mit der theoretischen Kurve übereinstimmt, in niedrigen Teilen aber die Mittelpunkte der wagerechten Sehnen in der Richtung abnehmender Kapazität etwas verschoben sind. Man kann also nicht sicher sein, ob beim Einschalten eines zum Kondensator parallelen Widerstandes die Mittelpunkte der horizontalen Sehnen einer niedrigeren Resonanzkurve mit den Mittelpunkten einer Resonanzkurve für $W = \infty$ zusammenfallen. Das muß das Experiment entscheiden. Der Versuch ist im Prinzip einfach: man muß mit dem veränderlichen Kondensator die zwei Kapazitäten C_1 und C_2 beiderseits des Resonanzpunktes einstellen, bei denen das Galvanometer dieselben Ausschläge gibt. Dann schaltet man einen kapazitäts- und induktionsfreien Widerstand parallel zum Kondensator und stellt noch einmal auf die Kapazitäten C_3 und C_4 ein, bei welchen das Galvanometer dieselben Ausschläge wie vorher aufweist. $\frac{C_1 + C_2}{2}$ soll $\frac{C_3 + C_4}{2}$ gleich sein. Die große Schwierigkeit liegt aber in dem Umstand, daß so große Widerstände, welche in diesem Falle benutzt werden müßten, immer eine gewisse Kapazität und Induktivität haben. Ich habe verschiedene Radiowiderstände, z. B. „Dralowid" und „Always" erprobt und habe die zu Messungen genügend deutlichen Resonanzkurven bei den Widerständen bis 5000 Ohm erhalten, aber immer war $\frac{C_1 + C_2}{2} > \frac{C_3 + C_4}{2}$. Natürlich spricht ein negatives Ergebnis des Versuches weder für die Brauchbarkeit noch für die Unbrauchbarkeit der Methode. Daher dürfte man annehmen, daß diese Widerstände eine Kapazität haben müssen. Die Verschiebung $\frac{C_3 + C_4}{2}$ gegen $\frac{C_1 + C_2}{2}$ war sonst klein, sie betrug kaum 4–12 Skalenteile, also 0,15–0,46 cm (1 Skalenteil = 0,038 cm), aber für die *DK*-Messungen der Elektrolyten stellt man an die Methode eine so große Forderung für die Genauigkeit, daß ein solcher Fehler als unzulässig angesehen werden muß.

Ich habe auch die Versuche mit Wollastondraht ausgeführt, aber die Resonanzkurve, die ich erhalten habe, wurde schon zu flach für genaue Messungen.

Ferner habe ich von den Belegungen des veränderlichen Kondensators zwei starre Drähte geführt, deren Enden in verschiedenen Versuchen in einem Abstand von 2–20 mm sich befanden. Die Enden wurden mit einem dünnen, in einer konzentrierten Lösung von $CaCl_2$ und $NaCl$ befeuchteten Faden verbunden. In solcher Weise kann man Widerstände von der Größe von 100000–5000 Ohm erhalten. Die Versuche, die mit diesen Widerständen von verschiedener Größe und bei verschiedener Kopplung der Kreise, aber bei konstanter Frequenz ausgeführt worden sind, haben nachgewiesen, daß solche Widerstände keine merkliche Kapazität haben und daß die Mittelpunkte der wagerechten, in derselben Höhe sich befindlichen Sehnen der bei verschiedenen Widerständen erhaltenen Resonanzkurven immer derselben Kapazität entsprechen. Dies ist aber nicht der Fall, wenn man die Kapazität aufs Maximum des Galvanometerausschlages einstellt.

Ich gebe ein Beispiel an:

Kapazität bei Einstellung auf Resonanz.

Ohne Widerstand	Mit verschiedenen Widerständen
1781,2	1764,8
1781,2	1771,9

Bei Einstellung auf die Kapazitäten beiderseits des Resonanzpunktes, bei welchen die Ausschläge des Galvanometers gleich sind.

Entfernung der Empfangspule von der Strahlspule in cm	Ohne Widerstand			Mit Widerstand			Die Größe des Widerstandes in Ohm
	C_1	C_2	$\frac{C_1 + C_2}{2}$	C_3	C_4	$\frac{C_3 + C_4}{2}$	
50	1709,2	1811,6	1760,4	1740,8	1779,0	1759,9	ca. 29000
50	1683,6	1835,5	1759,5	1712,7	1806,5	1759,6	ca. 16000
50	1691,7	1828,1	1759,9	1732,3	1787,2	1759,7	ca. 15000
30	1658,3	1855,9	1757,1	1694,9	1819,7	1757,3	ca. 12000
20	1618,1	1898,3	1758,2	1715,3	1800,9	1758,1	ca. 7000
10	1588,5	1932,0	1760,3	1648,7	1872,0	1760,3	ca. 7000
10	1588,0	1932,2	1760,1	1672,0	1849,1	1760,6	ca. 6000

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, stimmen die Zahlen für $\frac{C_1 + C_2}{2}$ und $\frac{C_3 + C_4}{2}$ sehr gut überein.

Mit diesen Versuchen ist nachgewiesen worden, daß mit Sender I auch bei möglichst fester Kopplung die Mittelpunkte der Sehnen sich nicht nach Einschalten eines kapazitätsfreien Widerstandes verschieben. Mit dem Sender II aber bei stärksten Kopplungen habe ich kleine Verschiebungen in der Richtung abnehmender Kapazität erhalten.

Man kommt also zum Schluß, daß die Resonanzmethode bei dem hier beschriebenen Verfahren und mit zweckmäßig gebautem Sender fehlerfreie Ergebnisse geben kann.

6. Lattey und Gatty[1]) haben hervorgehoben, daß die Selbstinduktion der Drähte, die den veränderlichen Kondensator mit dem Meßkondensator verbinden, eine scheinbare Zunahme der gemessenen Kapazität bedingt. Ich habe eine Reihe von Messungen derselben Kapazität bei verschiedener Länge der verbindenden Drähte ausgeführt und habe festgestellt, daß man wirklich bei Verlängerung der Drähte für dieselbe Kapazität größere Ergebnisse erhält. Die Zunahme steigt mit der Induktivität der Drähte, mit der Größe der gemessenen Kapazität und mit der Frequenz.

Wenn es sich also um den absoluten Wert der *DK* handelt, muß man eine Korrektion berücksichtigen. Bei den Messungen der *DK* von Elektrolytlösungen, wo wir das Verhältnis der *DK* des Elektrolyten zur *DK* des Wassers bestimmen wollen, wird diese sonst kleine Korrektion die Ergebnisse nicht sichtbar beeinflussen.

Eine Reihe der Messungen, die in solcher Weise ausgeführt worden sind, daß die konstante Kapazität bei verschiedener Länge der verbindenden Drähte und mit und ohne parallelgeschaltetem Widerstand gemessen wurde, haben gezeigt, daß die Größe dieser Korrektion von dem Widerstand unabhängig ist.

7. Die Kondensatoren, deren Verwendung für die *DK*-Messungen der Elektrolyten üblich ist, weisen häufig den Nachteil auf, daß sie keine gut definierbare Kapazität haben. Die Kondensatoren solcher Art bestehen aus einem Glasgefäß mit eingeschmolzenen Elektroden. Eine Elektrode ist mit der geerdeten Kondensatorplatte verbunden. Die zweite Elektrode besitzt eine Kapazität gegen die andere Belegung und gegen die Erde. Nachdem das Gefäß mit einer Flüssigkeit gefüllt wird, ändern sich beide Kapazitäten. Die Zunahme der Erdkapazität ist aber schwer bestimmbar.

1) R. T. Lattey and O. Gatty, Phil. Mag. (7) 7, 985, 1929.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, habe ich Kondensatoren solcher Bauart gebraucht, bei welcher die eine Belegung von der anderen gänzlich umhüllt wurde. Nur dann geben die Messungen gut übereinstimmende Resultate. Die gebrauchten Kondensatoren werden in meiner, mit J. Kamecki ausgeführten, demnächst erscheinenden Arbeit beschrieben werden.

8. Kleine Verschiebungen der die beiden Kondensatoren, die sich im Resonanzkreis befinden, verbindenden Drähte können, wenn sie während der Messung vorkommen, beträchtliche Meßfehler verursachen. Diese Verschiebungen sind aber beim Ein- und Ausschalten des Meßkondensators unvermeidlich. In diesem Fall, wo nur die größte Präzision sichere Resultate geben kann, ist das von nicht unbeträchtlicher Bedeutung.

Um irgendwelche Differenzen in der Lage stromführender Drähte während der einzelnen Messungen zu beseitigen, habe ich immer folgende Einschaltvorrichtung benutzt. Der Draht *a*, der von der nicht geerdeten Belegung des veränderlichen Kondensators zum Meßkondensator geführt ist, wurde zum metallischen Röhrchen *b* gelötet (Fig. 5), das als Führung dem geradlinigen Drahtstücke *c* dient. Am oberen Ende des Röhrchens *b* befindet sich ein Messingstäbchen *d*. Bei Bewegung ist der Draht *c* mit diesem Stäbchen in Berührung. In der Nähe des oberen Endes des Drahtes ist ein Drahtstückchen *g* quer

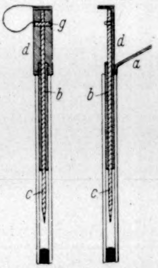


Fig. 5.

gelötet worden. In solcher Weise wurde die Bewegung des Einschaltdrahtes *c* nach oben und nach unten begrenzt. Die Führung *b* macht irgendwelche seitliche Verschiebungen unmöglich. Bei der Verschiebung des stromführenden Drahtes nach unten taucht das untere Ende in einen Quecksilbertropfen ein und bildet auf diese Weise den Kontakt mit der inneren Belegung.

Bei allen diesen Vorsichtsmaßnahmen habe ich mit verschiedenen Kondensatoren, verschiedenen Sendern, bei loser und fester Kopplung,

kleinerer oder größerer Dämpfung, bei verschiedener Empfindlichkeit des Detektors und des Galvanometers gut übereinstimmende Resultate erhalten. Die Zahlen werden demnächst veröffentlicht werden. Schon jetzt aber wollte ich hervorheben, daß die Messungen mit verschiedenen Elektrolyten bewiesen haben, daß die *DK* der Elektrolytlösungen immer größer als die *DK* des Wassers ist, und daß die *DK* mit steigender Konzentration zunimmt. Somit bestätigen meine Resultate diejenigen von Lattey und Davies[1]), ebenso die von Max Wien[2]), die auch die Zunahme der *DK* mit steigender Konzentration gefunden haben.

Zusammenfassung.

Es wurden die Fehlerquellen, die in der Resonanzmethode bei den *DK*-Messungen von leitenden Flüssigkeiten hervortreten, diskutiert und experimentell untersucht. Die Versuche haben nachgewiesen, daß die Resonanzmethode einwandfreie Resultate gibt, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Der Einfluß des Erregerkreises auf den Detektorkreis und
2. die Längenänderung der gestrahlten Welle infolge der Rückwirkung des Resonanzkreises müssen beseitigt werden.
3. Man muß die Kapazität des Resonanzkreises nicht auf den Resonanzpunkt, sondern auf die Kapazitäten beiderseits des Resonanzpunktes, bei welchen die Ausschläge des Galvanometers im Detektorkreis gleich sind, einstellen.
4. Der Meßkondensator muß elektrostatisch gegen die Umgebung geschützt werden.
5. Die Verschiebungen des einschaltenden Drahtes während der Messungen müssen genau die gleichen sein.

Kraków, Physikalisches Institut der Bergakademie.

(Eingegangen 6. Dezember 1932.)

1) R. T. Lattey and W. G. Davies, Phil. Mag. (7) **12**, 1111, 1931; Phil. Mag. (7) **13**, 444, 1932.
2) Max Wien, Ann. d. Phys. **11**, 429, 1931.

BESPRECHUNGEN.

Niels Bohr, La Théorie Atomique et la Description des Phénoménes. Quatre Articles précédés d'une Introduction. 112 pages. Paris 1932. Gauthier-Villars & C[ie]. fr. 20.—.

Das Büchlein gibt die französische Übersetzung (besorgt von A. Legros und L. Rosenfeld) der bekannten vier kleinen Schriften von Niels Bohr, die auch in deutscher Übersetzung erschienen sind (vgl. diese Zeitschrift **33**, 671, 1932). Auch die Einleitung ist die gleiche wie in der deutschen Ausgabe. Die Übersetzung ist exakt und leicht lesbar.

P. W. Bridgman, Die Logik der heutigen Physik. Übersetzt und mit Anmerk. versehen von W. Krampf. Mit einer Einführung von H. Dingler. Gr.-8°. XII und 173 S. München, Max Hueber. 1932. RM 4.80, geb. RM 6.30.

Das Buch führt eine Auffassung der Physik unter einem ganz bestimmten Gesichtspunkte durch, nämlich unter dem erkenntnistheoretischen des Pragmatismus. Dieser Gesichtspunkt wird in den beiden ersten Kapiteln klar vorgetragen. Bisher, so meint Bridgman, hat man die Begriffe durch Angabe ihrer Eigenschaften definiert. Heute versteht man die Begriffe vom Handeln aus. „Der Begriff ist mit der Reihe der ihm entsprechenden Operationen gleichbedeutend" (S. 5). Der Begriff „Länge" z. B. ist an sich sinnlos. Er wird bestimmt, wenn die Operationen, durch die die Länge gemessen wird, bestimmt sind. Dadurch wird unsere Erkenntnis in einem doppelten Sinne relativ: einmal insofern sie notwendig relativ zu den gewählten Operationen ist, und fürs zweite, weil diese Operationen selber relativ sind und deshalb nur relative Begriffe ergeben. Daran schließen sich einige andere allgemeine Betrachtungen: über den angenäherten Charakter der Erfahrungserkenntnis, über Erklärungen, über Modelle und theoretische Konstruktionen, über die Rolle der Mathematik in der Physik. Das dritte Kapitel enthält den Hauptteil. Unter dem operativen Gesichtspunkte werden die wichtigsten physikalischen Begriffe untersucht, wobei manche heute als gesichert geltende Bestandteile des physikalischen Denkens (Feld, Energie, Relativitätstheorie) scharfsinnig kritisiert werden. Das letzte Kapitel diskutiert einige spezielle Hypothesen über den Bau der Natur: die Einfachheit der Natur, den Determinismus und die Möglichkeit einer vollständigen mathematischen Beschreibung der Natur.

Man kann von diesem klugen und ironischen Amerikaner sehr viel für das Verständnis des physikalischen Denkens lernen, auch dann, wenn man Physiker ist. Aber der Einbau in die Erkenntnistheorie zeigt einen fast völligen Mangel an fundamentaler philosophischer Bildung. Schon allein die Einsicht, daß Begriffe sinnotwendig immer Begriffe von etwas sind, hätte die Aussage der Synonymität der Begriffe mit den Operationen verhindern können. In der Tat sind es auch nicht die Begriffe, die in der Darstellung Bridgmans durch die Operationen bestimmt sind, sondern ihre Maßzahlen. Wir bezeichnen die Zahl, die angibt, wie oft ein Maßstab an einen Gegenstand angelegt wird, strenggenommen nicht als Länge (S. 7), sondern als Maßzahl der Länge. Man sieht daraus, daß die

Auffassung Bridgmans der Theorie von Reichenbach näher steht als der von Dingler. Man sieht aber weiter, daß Bridgman, wenn man seine philosophische Einkleidung wegläßt, genau wie Eddington das Messen als die fundamentale Operation der Physik und damit die physikalische Welt als Maßwelt aufweist. Das kommt nicht immer deutlich heraus, aber läßt sich bei näherem Zusehen unschwer finden. So liegt der bedeutsame philosophische Gedanke des Buches ziemlich versteckt (sogar für seinen Verfasser), was sich aber als Philosophie gebärdet, ist herzlich primitiv.

Aloys Müller.

H. Dingler, Philosophie der Logik und Arithmetik. Gr.-8°. 198 S. München, E. Reinhardt. 1931. RM 7.50, geb. RM 9.80.

Dinglers Philosophie der Logik und Arithmetik ist von seinem wissenschaftstheoretischen Grundsatze beherrscht: Alle Wissenschaft geht auf eine voraxiomatische Region zurück, deren Typus durch den Willen bestimmt ist. Das erste Kapitel will Logik und Logistik verstehen. Alle Logistik ist Kalkulwissenschaft, und der Kalkul ist ein Verfahren, immer weitere Zeichen nach bestimmten Regeln herzustellen. Der Logistik liegen — genau wie jeder anderen Wissenschaft — die drei Grundgesetze der Logik zugrunde, die nichts als praktische Handlungsanweisungen zur Herstellung eindeutiger Begriffe sind. Das zweite Kapitel versucht zu zeigen, daß auch alle Mathematik eine geordnete Abfolge von Handlungen ist. Auch hier gibt es keine Axiome an sich, sondern sie beziehen ihre Sicherheit aus der Handlungsfähigkeit, die gegeben ist. Dingler will sogar von Schreibzeichen aus die Zahlen und Axiome gewinnen. Dann folgen rein mathematische Überlegungen über die Widerspruchslosigkeit und über das Unendliche. Das Typische der Mathematik, die so gewonnen wird, ist, daß sie keine Größenmathematik ist. Dingler glaubt, von hier aus auch Formalisten und Intuitionisten versöhnen zu können.

Dingler bemerkt einmal, daß man über die Grundlagen der Mathematik keine Klarheit gewinnen könne, wenn die Grundlagen der Erkenntnis überhaupt unklar sind. Diese sehr richtige Bemerkung gilt übrigens auch für die Philosophie der Logik. Daß aber die Struktur der Erkenntnis nicht verstanden wird, ist der Grundzug des Buches und macht es allein möglich, daß ein Verfahren, das schließlich bei der Physik noch einen Sinn haben könnte, aber bei Logik und Mathematik ganz sinnlos wird, trotzdem hier zur Anwendung kommt. Dem zweiten Teil des Buches könnte man im besonderen vorhalten, daß die Reihenbildung, die zur Reihe der natürlichen Zahlen führen soll, diese Zahlen bereits voraussetzt. Das ist schon so oft gezeigt worden, daß eine Wiederholung überflüssig ist. Dingler glaubt, daß Hilberts Gedanken über die Grundlagen der Mathematik in den wesentlichen Grundzügen sich den seinigen einfügen. Das rührt nur daher, daß Hilbert unglücklicherweise auch von Zeichen ausgeht. In Wahrheit sind diese Zeichen für das, was Hilbert will, ganz nebensächlich.

Aloys Müller.

Handbuch der Experimentalphysik. Band XII, Elektrochemie. Hrsg. von K. Fajans. I. Teil: Leitfähigkeit und Überführungszahlen in flüssigen und festen Elektrolyten von L. Ebert u. C. Tubandt. XVI, 495 S. Mit 138 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. 1932. Geh. RM 43.—, geb. RM 45.—.

Im Rahmen des Handbuchs der Experimentalphysik ist die erste Hälfte des Bandes Elektrochemie erschienen. Der erste Beitrag von L. Ebert behandelt Leitfähigkeit in flüssigen Elektrolyten. Die eingehende Besprechung der Methodik von Präzissionsmessungen und ihrer Fehlerquellen sei besonders hervorgehoben. Die letzten Jahre haben hier wichtige Fortschritte gebracht, die einerseits durch die technischen Möglichkeiten der Verwendung von Elektronenröhren gegeben sind, anderseits aber auch durch theoretische Fragestellungen gefordert wurden. Anschließend wird die theoretische Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen besprochen. Allgemeine Grundlagen hierfür sind die klassische Dissoziationstheorie und die neuere Theorie der elektrostatischen Wechselwirkung nach Debye, Hückel und Onsager. Bei der großen Fülle des experimentellen Materials kann dort naturgemäß nur ein Ausschnitt geboten werden. Weitere Abschnitte behandeln besondere Fragestellungen wie Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen und bei hohen Feldstärken, Temperatur- und Druckeinfluß, nichtwäßrige Lösungen, geschmolzene Salze u.a.

Der zweite Beitrag von L. Ebert behandelt Überführungszahlen in flüssigen Elektrolyten. Vorangestellt ist wiederum eine eingehende Übersicht der verschiedenen experimentellen Möglichkeiten: 1. Hittorfs Methode, 2. Methode der bewegten Grenzflächen, 3. Methode der Konzentrationsketten. Anschließend werden experimentelle und theoretische Ergebnisse zusammengestellt.

Der letzte Beitrag dieses Bandes von C. Tubandt behandelt Leitfähigkeit und Überführungszahlen in festen Elektrolyten. Während bei wäßrigen Lösungen die praktisch ausschließlich elektrolytische Leitung heute einfach vorausgesetzt wird, ist bei festen Stoffen jeweils eine Prüfung notwendig, inwieweit Leitung durch Ionen oder durch Elektronen vorliegt. C. Tubandt bespricht daher zunächst die Methoden zur Feststellung der Leitungsart und damit im engsten Zusammenhang die Messung von Überführungszahlen. Zugleich wird eine vollständige Zusammenstellung der bisher ermittelten Daten gegeben. — Das Kapitel über Leitfähigkeit schildert vor allem die besonderen Schwierigkeiten der Untersuchung fester Elektrolyte: Abhängigkeit von Verunreinigungen und Korngröße, Einfluß der Feldstärke und zeitliche Effekte bei fortgesetzter Elektrolyse schlechtleitender Kristalle, Abweichungen der Zusammensetzung chemischer Verbindungen von dem stöchiometrischen Verhältnis u. a. Weitere Abschnitte behandeln die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, das Verhalten von Gemischen und Mischkristallen, die Zusammenhänge mit Diffusionserscheinungen und schließlich die Vorstellungen über den Leitungsmechanismus.

Das Erscheinen dieses ersten Teiles des Bandes Elektrochemie wird von Physikern wie Chemikern in gleichem Maße begrüßt werden, da eine ähnlich vollständige und kritische Zusammenfassung über experimentelle Methoden bisher noch nicht vorzuliegen scheint.

C. Wagner.

M. Hesse und C. Amédée-Mannheim, La Photographie. VIII u. 204 S. Paris 1932. (Collection Armand Colin.) fr. 10.50, geb. fr. 12.—.

Das kleine, flüssig geschriebene Buch versucht dem denkend arbeitenden Praktiker und Amateur die wissenschaftlichen Grundlagen der Photographie leicht zugänglich zu machen. Unter den vier Hauptabschnitten über das Objektiv, den photographischen Apparat, das Negativ und das Positiv enthalten die beiden letzten einige Anregungen über die Empfindlichkeit der Materialien und die Abstimmung des Positivprozesses auf das Negativ, die dem photographisch arbeitenden Physiker von Nutzen sein können. Die Autoren verarbeiten ohne spezielle Zitate auch neuere Forschungsergebnisse.

F. Weigert.

The National Physical Laboratory. Report for the Year 1930. Gr. 8°. VI u. 295 S. Mit 47 Fig. London, His Majesty's Stationary Office. 1931. 12s. 6d. Net.

— Report for the Year 1931. VI und 313 S. Mit 54 Fig. London 1932. 15s. 0 d. Net.

Der Schwerpunkt der Reports liegt in den zusammenfassenden Berichten, die die einzelnen Abteilungsvorstände (Superintendents) dem Direktor über das jeweilige Berichtsjahr erstatten. Das N. P. L. enthält folgende Abteilungen: The Physics Department, The Electricity Dep., The Metrology Dep., The Engineering Dep., The Aerodynamics Dep., The Metallurgy Dep., The William Froude Laboratory (Schlepptank). Die Berichte lassen erkennen, daß die Tätigkeit des Laboratoriums neben der laufenden Prüftätigkeit sich sowohl auf die Behandlung rein physikalischer Fragen, wie auf die technischer Probleme erstreckt. Die Berichterstattung ist in ihrer knappen und doch außerordentlich inhaltreichen Art mustergültig. Die behandelten Fragen sind größtenteils durchaus aktuell, so daß die Lektüre eines Abschnitts einen vorzüglichen Überblick über das gewährt, was die experimentierende Physik zur Zeit bewegt, wobei den Fragen, die auf Anwendung gerichtet sind, besonderer Nachdruck verliehen wird.

Einige Stichworte mögen eine kleine Auswahl des reichen Inhalts bieten: Physics Dep.: Untersuchung von Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit in Feldern bis 23000 Gauß; Streuung von Röntgenstrahlen an Stoffen aus Atomen niedriger Atomnummer; absolute Messung von Schallintensitäten; Farbmessung und Farbnormung. Electr. Dep.: Ultrakurze Wellen; photoelektrische Photometrie. Metrol. Dep.: Meterbestimmung in Wellenlängen. Engin. Dep.: Flüssigkeitsreibung und Wärmeübergang; Schmierung von „gedopten" Ölen. Aerodyn. Dep.: Turbulenzuntersuchung mit dem Ultramikroskop; Wärmeübergang und Oberflächenreibung (vgl. Engin. Dep.! Man scheut also keine Doppelarbeit, selbst innerhalb der gleichen Anstalt!). Metall. Dep.: Oberflächenspannung flüssiger Metalle; Oberflächeneinfluß auf Ermüdung. Will. Froude-Labor.: Windwiderstand von Schiffen; Modelluntersuchungen zu Schiffsmanövern.

Es sei noch erwähnt, daß die Berichte über die Versuche und insbesondere auch solche über Neubauten und Neueinrichtungen durch instruktive Abbildungen ergänzt sind.

L. Schiller.

W. A. Roth, Thermochemie. Kl.-8°. 103 S. Sammlung Göschen Nr. 1057. Berlin und Leipzig 1932. Walter de Gruyter u. Co. Geb. RM 1.62.

Es war ein besonders glücklicher Griff des Verlages für die Sammlung Göschen ein thermochemisches Bändchen von Roth, einem der besten Kenner des Gebietes, schreiben zu lassen. Roth hat den Stoff scharf begrenzt; was dargestellt ist, wird dafür genau beschrieben und eindringlich vorgetragen. Das Bändchen ist jedem, der sich über Methoden oder Ergebnisse der Thermochemie unterrichten will, wärmstens zu empfehlen und wird zweifellos verbreiteten Nutzen stiften.

L. Ebert.

Druckfehlerberichtigung

zur Arbeit von E. Rupp, „Neuere Versuche zur Polarisation der Elektronen", Phys. Zeitschr. **33**, 937, 1932.

Seite 938, erste Spalte, Zeile 1 lies richtig $\sqrt{11}$ an Stelle $\sqrt{12}$.

Seite 938 sind die Unterschriften Fig. 2a und Fig. 2b zu vertauschen, wie auch aus dem Text hervorgeht.

Seite 938, zweite Spalte, Zeile 5 von oben lies richtig 8,20 an Stelle 18, Ebenso in Fig. 3c richtig 8 an Stelle 18.

Berlin, 13. Dezember 1932. E. Rupp.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Astronomer am Royal Observatory Cape of Good Hope Dr. H. Spencer Jones zum Royal Astronomer des Royal Observatory Greenwich (an Stelle des in den Ruhestand tretenden Sir Frank W. Dyson), der Privatdozent an der Universität Frankfurt/Main Dr. Kornel Lanczos zum a. o. Professor für theoretische Physik ebenda, der Privatdozent an der Universität Hamburg Dr. Emanuel Sperner zum ord. Professor der Mathematik an der Tsing Hua Universität in Peking, der Privatdozent für anorganische Chemie an der Universität Göttingen Dr. Adolf Thiessen zum a. o. Professor ebenda.

Berufen: Der a. o. Professor an der Universität Torino Dr. Giorgio Valle zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Ferrara.

Ehrung: Der Ernst-Abbe-Gedächtnispreis wurde dem ord. Professor der Experimentalphysik Dr. Viktor F. Hess von der Universität Innsbruck als Entdecker der Natur der durchdringenden kosmischen Strahlung verliehen.

Gestorben: Der ord. Professor der Organischen Chemie an der Kgl. Frederiks Universität in Oslo Dr. Eyvind Bödker, der ord. Professor für Meteorologie an der Universität Hamburg Dr. Albert Wigand, der Mitinhaber der Chemischen Fabrik Darmstadt Geh. Kommerzienrat Dr. Willy Merck, der Privatdozent für astronomische Geodäsie an der Technischen Hochschule Berlin und Abteilungsvorsteher am Geodätischen Institut in Potsdam Professor Dr. Heinrich Mahnkopf, der a. o. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Alfred Schaarschmidt.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.